

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 12 月 12 日 (12.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/098956 A1

(51) 国際特許分類: C08G 79/00, C07D 487/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02714

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-163488 2001 年 5 月 30 日 (30.05.2001) JP
特願2001-163477 2001 年 5 月 30 日 (30.05.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-0013 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅川 真澄 (ASAKAWA, Masumi) [JP/JP]; 〒305-0046 茨城県つくば市東1-1-1 産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 山西 弘子 (YAMANISHI, Hiroko) [JP/JP]; 〒305-0046 茨城県つくば市東1-1-1 産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 清水 敏美 (SHIMIZU, Toshimi) [JP/JP]; 〒305-0046 茨城

県つくば市東1-1-1 産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 池浦 敏明 (IKEURA, Toshiaki); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号 第一西脇ビル113号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

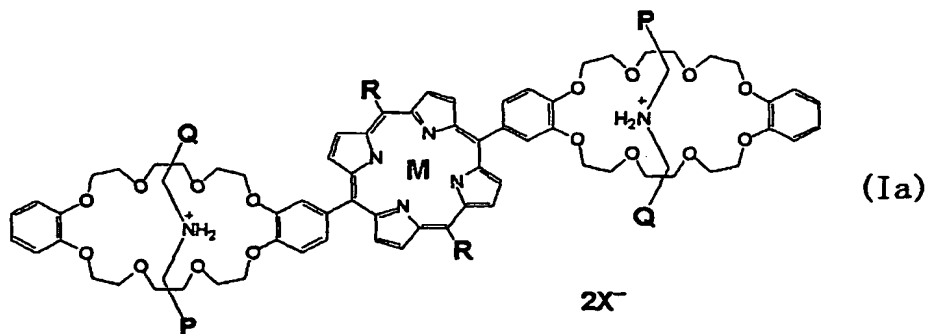
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MONOMERS HAVING ROTAXANE STRUCTURE AND POLYMERS AND PROCESSES FOR PRODUCTION OF BOTH

(54) 発明の名称: ロタキサン構造に基づくモノマー及びモノマーの製造方法、並びにポリマー及びポリマーの製造方法



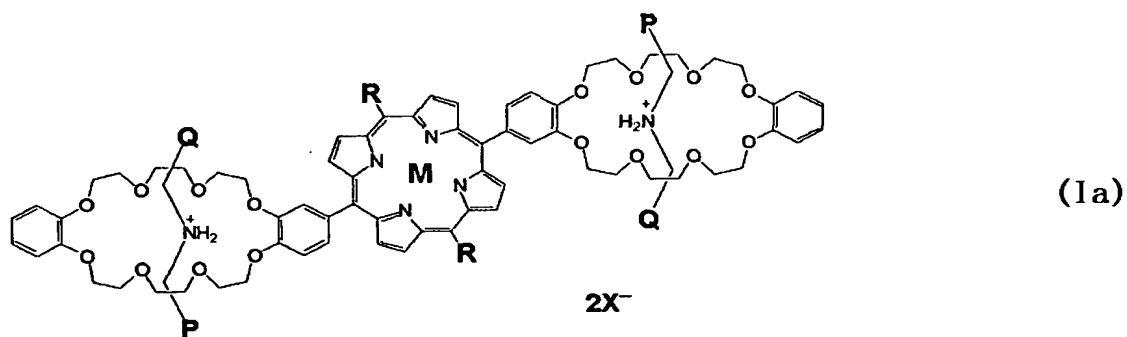
(57) Abstract: Monomers represented by the general formula (Ia): (Ia) (wherein M is a transition metal to which four nitrogen atoms and two additional ligands can coordinate; P is a group having, at the end through an aliphatic or aromatic hydrocarbon group, a nitrogen atom capable of coordinating to metal; Q is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group; R is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group; and X is an arbitrary anionic atom). The monomers can be polymerized via coordination interaction of metal and hydrogen bonding.

[続葉有]



(57) 要約:

(1) 下記一般式で表されることを特徴とするモノマーが記載されている。



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

このものは、金属配位相互作用と水素結合作用によりポリマーとすることができる。

明細書

ロタキサン構造に基づくモノマー及びモノマーの製造方法、並びにポリマー及びポリマーの製造方法

技術分野

本発明は、ロタキサン構造に基づくモノマー及びモノマーの製造方法、並びにポリマー及びポリマーの製造方法に関するものである。

背景技術

ごく最近になって、水素結合によって高分子化するポリマーに関する研究成果が報告されるようになってきた [「サイエンス (Science)」、第 278 巻、第 1601 ページ、1997 年]。

また、シリコンの固体物性に依存した半導体技術では、その限界があることが理論的に予見され、十数年内には技術的な限界が来ることが示された。それ以来、にわかに電子部品としての機能を持たせるための新たな材料を探索し、利用する試みが提唱され、有機分子、有機高分子の研究が行われるようになり、その応用の 1 分野としてポルフィリンを共有結合で多数つないだ分子電線の合成に関する研究報告もされている [「アンゲバンテ・ヘミー (Angewante Chemie International Edition of English)」第 39 巻、第 1458 ページ (2000 年)]。

大環状分子と棒状の分子とを機械的に結合したロタキサンの合成は、ここ数年で急速な発展を遂げ、合成そのものに関する興味もたれ、本発明者らも発明を行ってきた (特願 2000-71252)。この分野でも、その特徴的な構造を利用した分子素子への応用に関する研究がされている [「サイエンス (Science)」、第 285 巻、第 391 ページ、1999 年]。

大環状分子と棒状の分子を機械的に結合した形状のロタキサンを用いて電子部品を製造することは、電気、光、熱等の外部からの信号にその形状を変えることなく応答することが可能となり、ナノメータースケールで電子部品を組み立てる

ことを考えると大きな利点である。

分子電線は、電子部品間に配線しなければならない、そのためには電子部品間へ任意の長さをもった分子電線を構築することが必要であり、これまでの共有結合でつなげる方法で分子電線を作ることは非常に困難である。また、これまでのロタキサンでは高分子化が困難であり、分子電線には使用することができない。

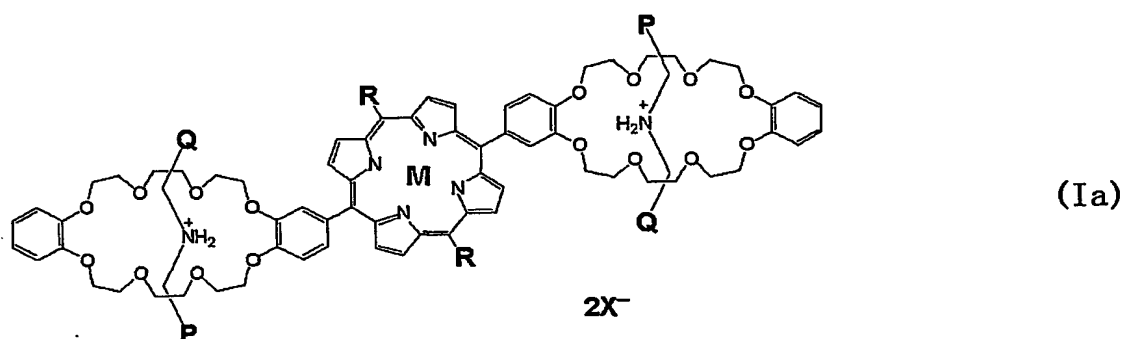
このような背景に基づき、分子電線として有望視されるポルフィリン、分子デバイスとして期待されるロタキサンを融合することによって、よりインテリジェントな分子マシンを構築することが出来るだろうと考えた。この考えをさらに発展させて、ロタキサンとポルフィリンの融合に非共有結合を利用することを発想するに至り、分子コンピューターの実現へ近づけることを期待して本発明者らは、有機化合物を非共有結合により高分子化することについて、取り組みを行った。

本発明の課題は、金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用することによりポリマーを製造するためのモノマー、及びこのモノマーより得られるポリマー並びにこれらの製造方法を提供することである。

本発明者らは、金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用した非共有結合で成り立つポリマーを開発するために、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

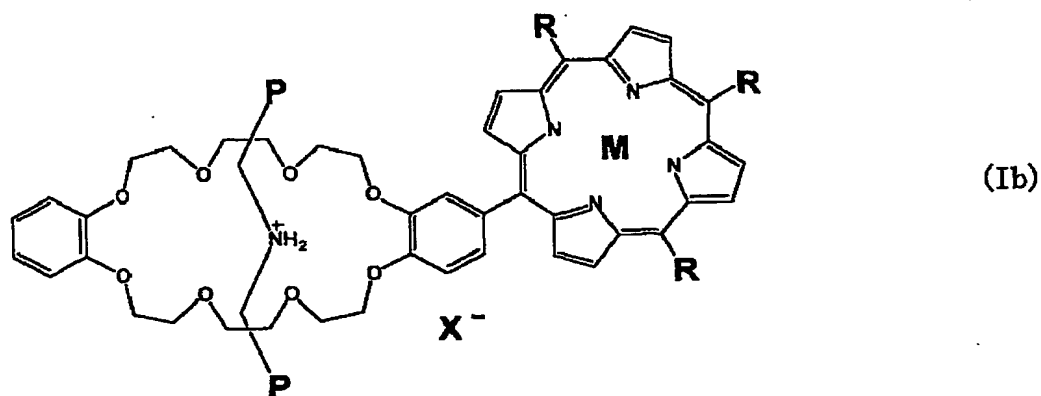
即ち、本発明によれば、以下に示す発明が提供される。

(1) 下記一般式 (Ia) で表されることを特徴とするモノマー。



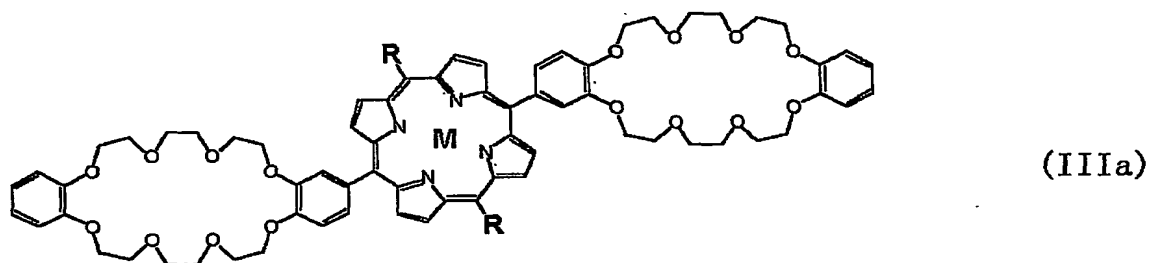
(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)で表されるモノマー。

(2) 一般式 (Ib) で表されることを特徴とするモノマー。



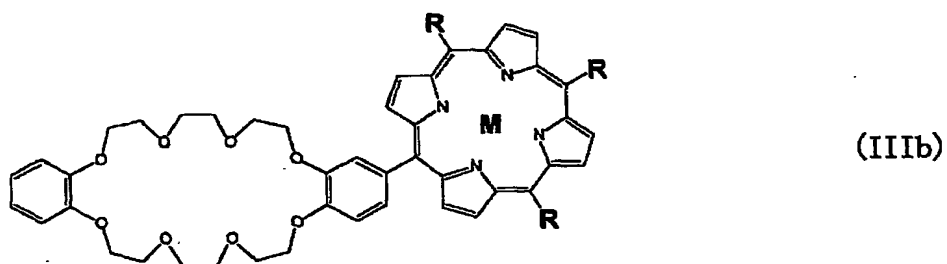
(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

(3) 下記一般式 (IIIa) で表されることを特徴とする化合物。



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す)

(4) 下記一般式 (IIIb)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる基を表す)
で表される化合物。

(5) 下記一般式 (IVa) で表されることを特徴とする第2級アンモニウム塩。



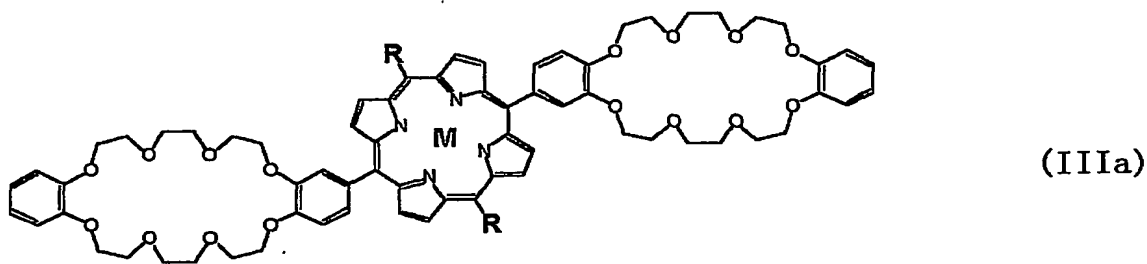
(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

(6) 下記一般式 (IVb) で表されることを特徴とする第2級アンモニウム塩。



(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

(7) 下記一般式 (IIIa)

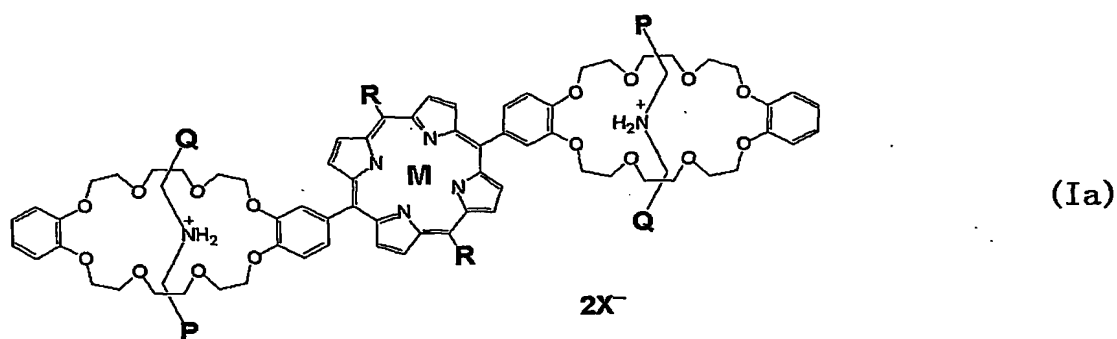


(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す)
で表される化合物と、下記一般式 (IVa)



(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

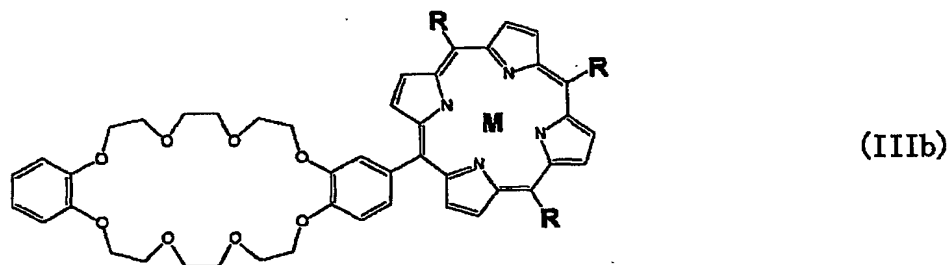
で表される2級アンモニウム塩を、溶媒の存在下に反応させることを特徴とする下記一般式 (Ia)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

で表されるモノマーの製造方法。

(8) 下記一般式 (IIIb)



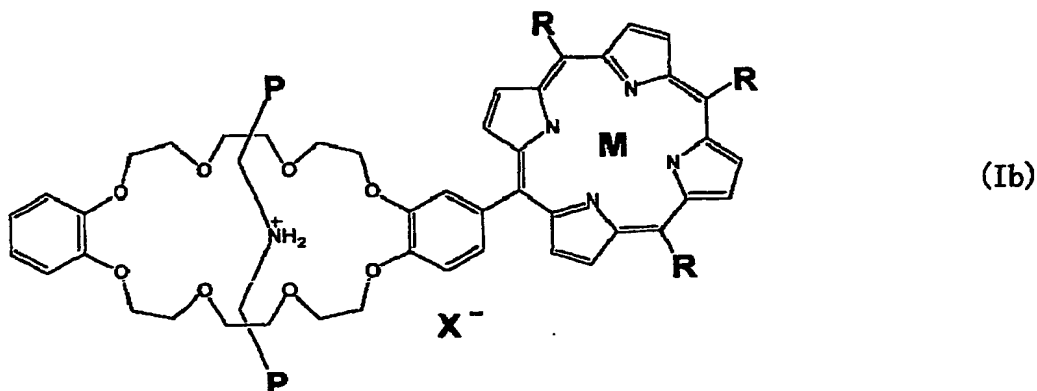
(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す。)

で表される化合物と、下記一般式 (IVb)



(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

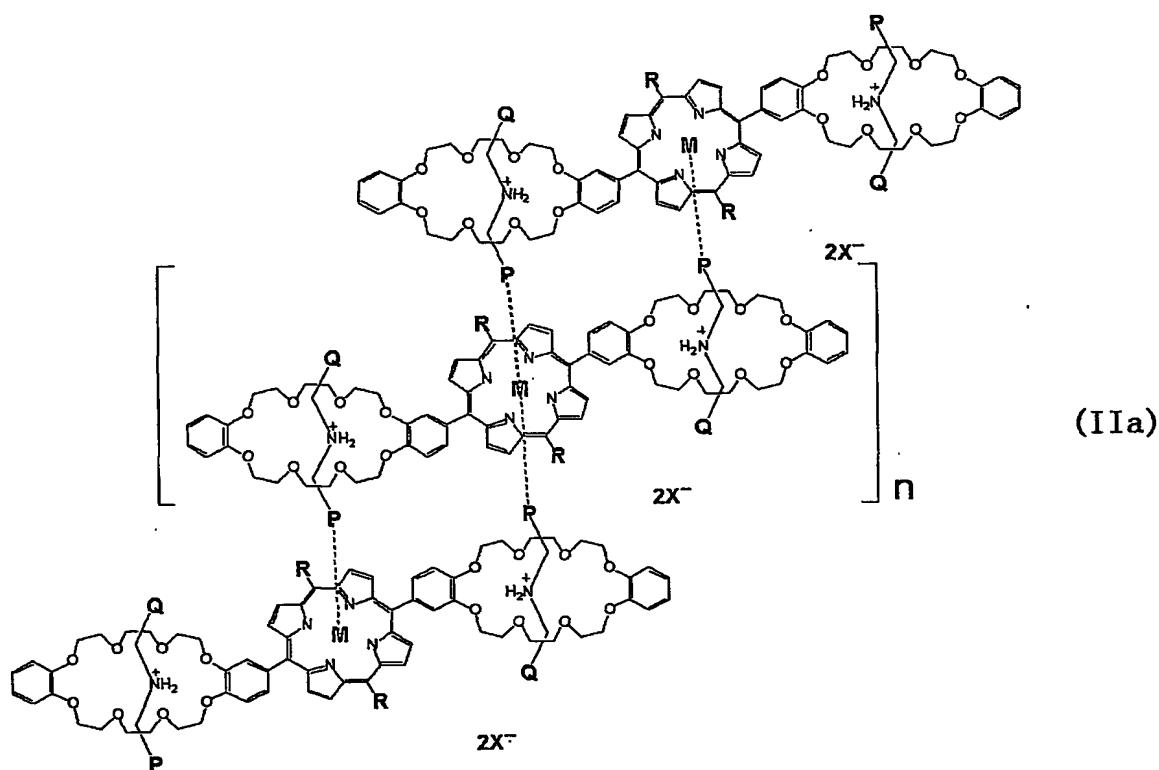
で表される2級アンモニウム塩を、溶媒の存在下に反応させることを特徴とする下記一般式 (Ib)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

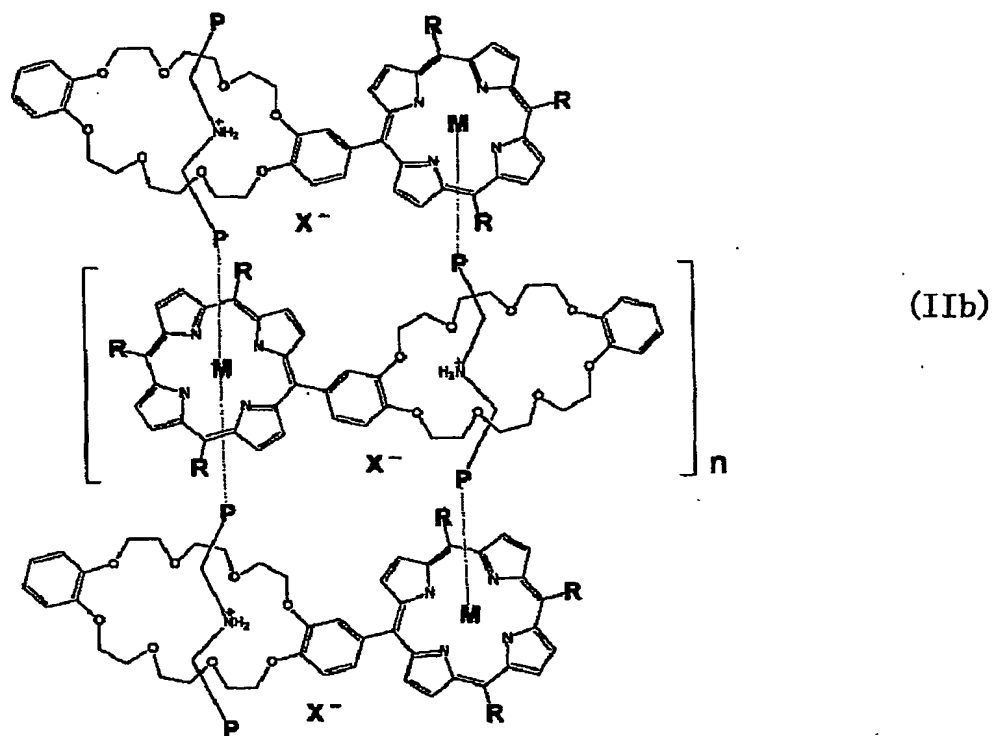
で表されるモノマーの製造方法。

(9) 下記一般式 (IIa) で表されることを特徴とするポリマー。



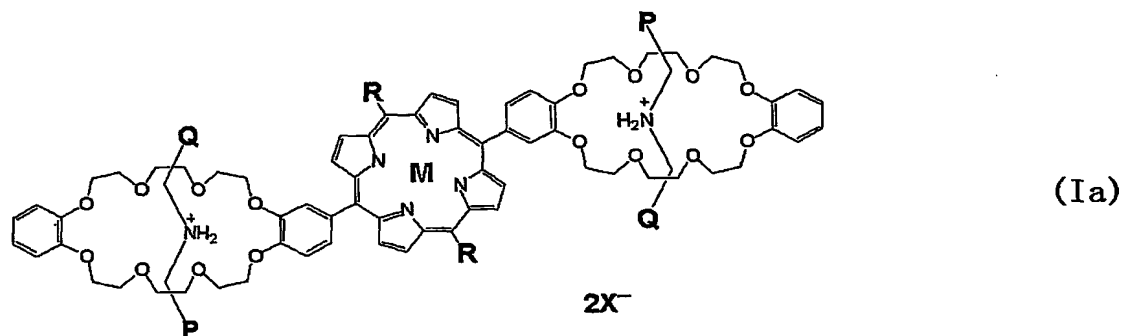
(式中、式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す)

(10) 下記一般式 (IIb) で表されることを特徴とするポリマー。



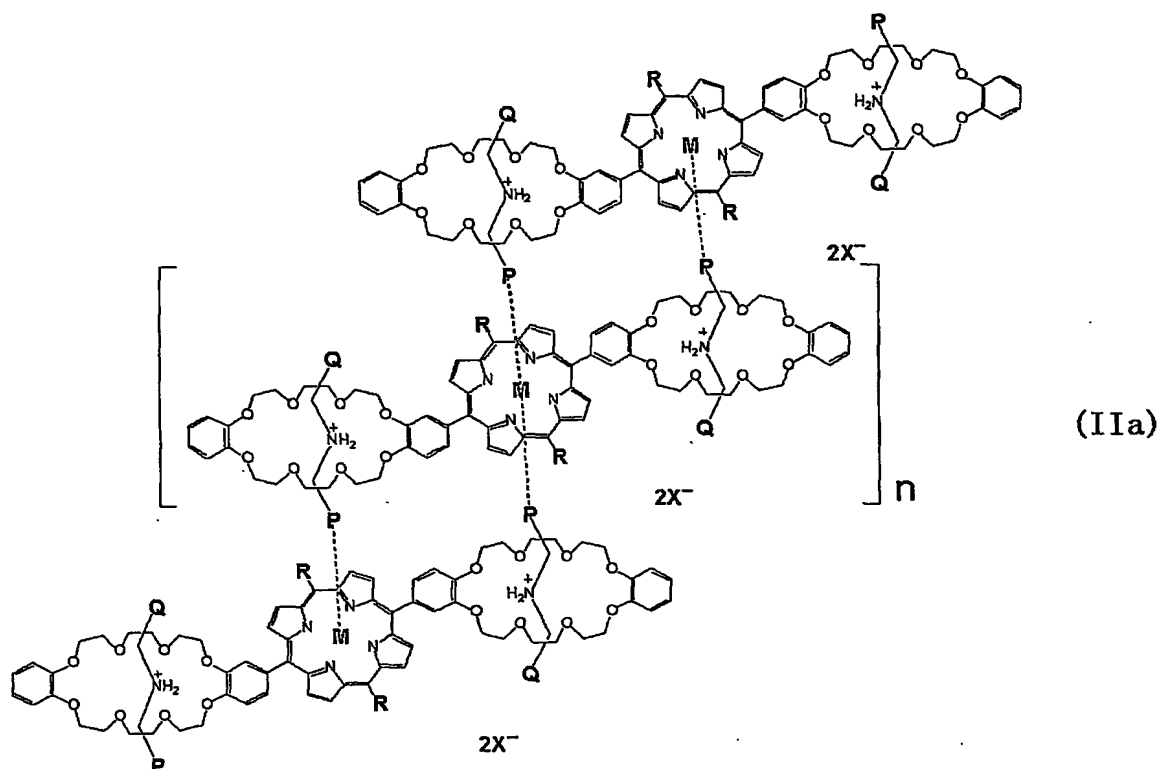
(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す)

(11) 下記一般式 (Ia)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

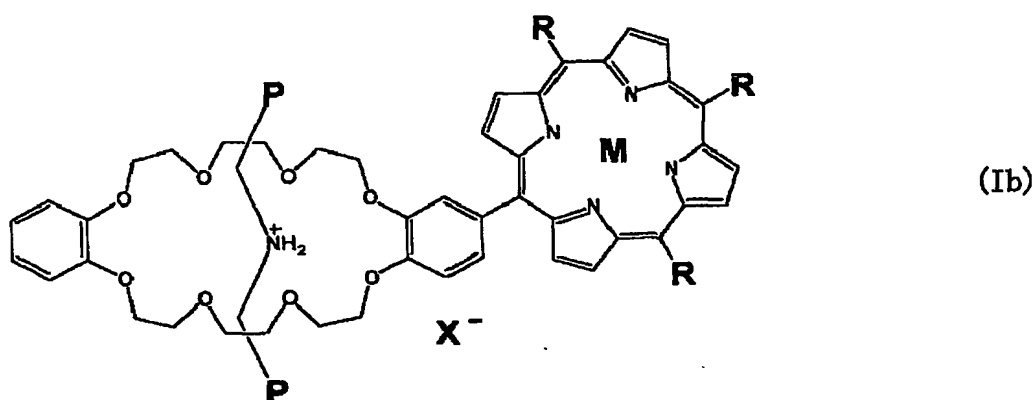
で表されるモノマーを重合させることを特徴とする下記一般式 (IIa)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す)

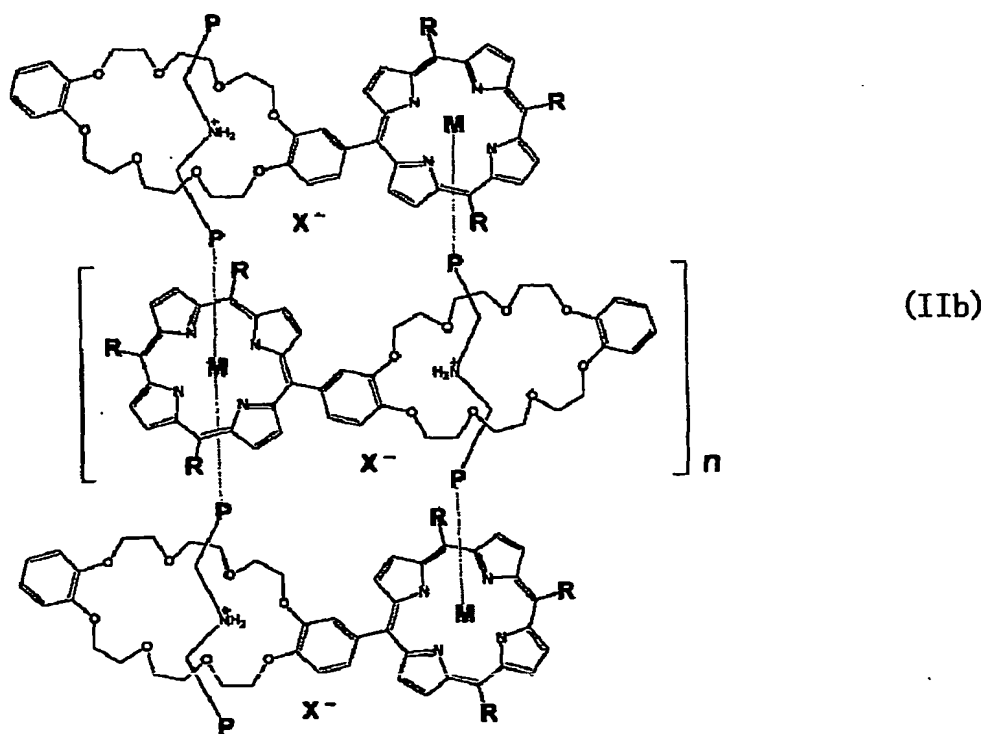
で表されるポリマーの製造方法。

(12) 下記一般式 (Ib)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)

で表されるモノマーを重合させることを特徴とする下記一般式 (IIb)

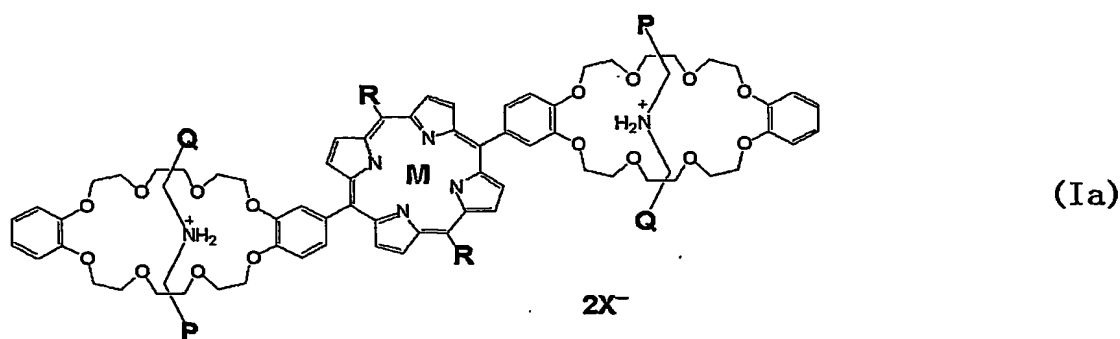


(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す)

で表されるポリマーの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

本発明による第1のモノマーAは、下記一般式(Ia)で表される化学構造を有する。



前記式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオンを表す。

ただし、P、Qのどちらかは、必ずジベンゾー24クラウン-8-エーテルの内径より小さくクラウンエーテルの中心を通り抜けられる構造であることが必要である。

Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基であるが、これらの炭化水素基はエーテル、エステル等から選ばれる置換基により、置換されることができるものであり、遷移金属への置換基Pの配位を妨げることがない構造である。

Xは非極性有機溶媒への溶解性を保証しうる任意の陰イオンである。

以上の各条件を満たすものであれば、モノマーAは任意の置換基をとることができる。

さらに、具体的に、一般式 (Ia) で表されるモノマーAについて説明する。

遷移金属Mは、周りに配置している4つの窒素原子を配位子とし、さらに2つの配位子をとり得る遷移元素である。金属としては、コバルト、鉄、ニッケル、マンガン、ロジウム、イリジウム、金、銀、白金等を挙げることができる。

置換基Pは、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基と、直接若しくは、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などの結合を介して、遷移金属に配位可能な窒素原子を末端に有する置換基と結合して形成される基である。

前記窒素原子を末端に有する置換基はアミン類であり、このアミン類は2級アルキルアミンより塩基性の低い金属配位性のアミン類である。アミン類の具体例としては、ピリジル、ピリダジニル、フェニルアミン、イミダゾリル、キノリル、ピリミジル、ピロリジル、インドリル、インドリニル基等が挙げられる。これらの基はいずれも異性体を含むものである。例えば、ピリジル基にあっては、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジルなどの基のいずれも用いることができる。イミダゾリル基では、1-イミダゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリルなどの基のいずれも用いることができる。

脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐鎖を有する飽和脂肪族炭化水素基であり、炭素数1～8のものである。具体的には、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチル、イソペンチル、n-ヘキセン、イソヘキセン、n-ヘプテン、イソヘプテン、n-オクテン、イソオクテン基等である。芳香族炭化水素基は、置換基を有する又は有しない芳香族炭化水素基であり、その具体例としては、フェニル、フェニレン、ベンジル、ベンジリデ

ン、トリル、キシリル、ビフェニル、ビフェニレン、ナフチル、ナフチレン、ナフタレニル、アントラセニル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基は、脂肪族炭化水素基により置換されていることができる。

置換基Qは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる基である。これらの炭化水素基は、直接若しくは、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などの結合を介して炭化水素基と結合していることができる。脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐鎖を有する飽和脂肪族炭化水素基であり、炭素数1～8のものである。具体的には、メチル、エチル、プロパニル、イソプロパニル、n-ブチル、i-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、tert-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、i-ヘプチル、tert-ヘプチル、n-オクタン、i-オクチル、tert-オクチル基等である。芳香族炭化水素基は、置換基を有する又は有しない芳香族炭化水素基であり、その具体例としては、フェニル、フェニレン、ベンジル、ベンジリデン、トリル、キシリル、ビフェニル、ビフェニレン、ナフチル、ナフタレニル、ナフタレニル、アントラセニル基等が挙げられる。これらの基は、脂肪族炭化水素基より芳香族炭化水素基を用いた方が、2級アンモニウム塩が強力にジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテルと相互作用するため望ましい。

また、置換基P、Qの何れか片方は、ジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテルの中心を通り抜けられる大きさを持つ必要がある。具体例的には、3,5-ジメチルベンゼン、4-tert-ブチルベンゼンは、大きすぎてジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテルを通り抜けることが出来ないことから、これらの置換基をP、Qの両方には用いることができない。具体的には、前記列挙されたものより、分子の大きさは小さくなくてはならず、ベンゼン又はトルエンであれば用いることができる。

Rは、水素原子であるか又は脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基であればよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐鎖を有する飽和脂肪族炭化水素基であり、炭素数1～8のものであり、具体的には、メチル、エチル、プロパニル、イソプロパニル、ブチル、イソブチル、tert-ブチ

ル、*n*-ブタニル、*i*-ブタニル、*tert*-ブタニル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、*tert*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*i*-ヘキシル、*tert*-ヘキシル、*n*-オクチル、*i*-オクチル、*tert*-オクチル等を挙げることができる。

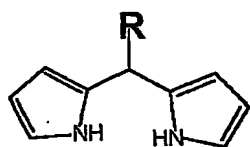
芳香族炭化水素基は、置換基を有する又は有しない芳香族炭化水素からなる基であり、フェニル、フェニレン、ベンジル、ベンジリデン、トリル、キシリル、ビフェニル、ビフェニレン、ナフチル、ナフタレニル、アントラセニル、3, 5-ジ-*tert*-ブチルベンジル、3, 5-ジメトキシベンジル、3, 5-ジオリゴエチレングリコールベンジル基等である。これらの基において、分子間の水素結合を有効に働かせるためには、非極性溶媒に対して溶解性を有することが重要な要因であり、長鎖アルキル基（炭素数6～20）や長鎖アルキル基の置換したエステル、ポリアルキルエーテル鎖、*tert*-ブチル基で置換されたベンゼン、具体的には、*tert*-ブチルベンゼン、イソフタル酸ジメチル、3, 5-ジアルコキシルベンゼンが望ましい。

Xは、任意の陰イオンである。反応が非極性有機溶媒中で行われることから、非極性溶媒中に溶解する陰イオンが好ましい。具体的には、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオンが望ましい。

前記モノマー及びそれより得られるポリマーは、いずれも文献未載の新規化合物であり、以下のようにして製造される。

先ず、前記一般式 (IIIa) の化合物を以下のようにして製造する。

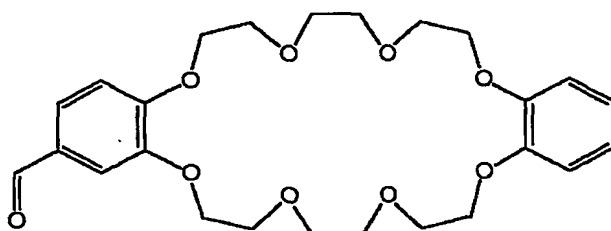
下記一般式 (Va)



(Va)

(式中、Rは前記と同じ意味を持つ)

で表されるジピロールメタン誘導体 (Va) と、下記一般式 (VIa)

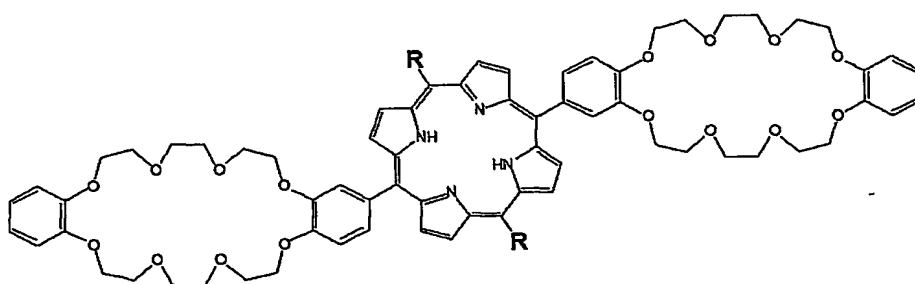


(VIa)

で表されるアルデヒド置換のジベンゾー24クラウン-8-エーテル誘導体 (VIa) とを、酸触媒の存在下に、酸化剤で酸化する。

この酸触媒には、一般にプロピオン酸やトリフルオロ酢酸等が用いられる。又、酸化剤は、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノンやクロラニル等が用いられる。

以上の操作により、下記一般式 (VIIa)・

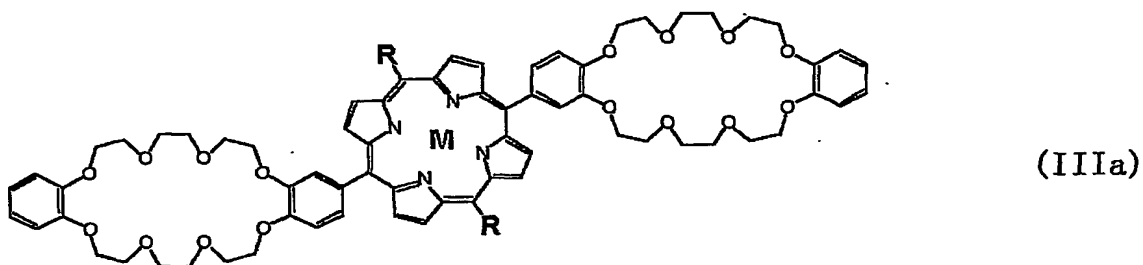


(VIIa)

(式中、Rは前記と同じ意味を持つ)

で表される5,15-ジベンゾー24クラウン-8-エーテルージ置換ポルフィリン誘導体 (VIIa) を合成する。

このようにして得られる前記誘導体 (VIIa) と、遷移金属Mの酢酸塩や塩化物を反応させることにより、下記一般式 (IIIa)



(式中、R及びMは前記と同じ意味を持つ)

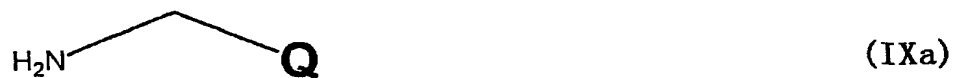
で表される5, 15-ジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテルジ置換ポルフィリン誘導体の遷移金属錯体(IIIa)を製造することが出来る。この反応は液相において溶媒を存在させて、温度10～40℃の条件下に反応させる。

次に、2級アンモニウム塩の部分は、下記一般式(VIIIa)



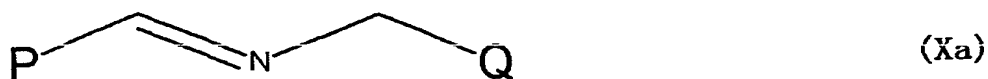
(式中、Pは前記と同じ意味を持つ)

で表されるアルデヒド誘導体(VIIIa)と、下記一般式(IXa)



(式中、Qは前記と同じ意味を持つ)

で表される1級アミン誘導体(IXa)を、溶剤中(例えば、トルエン中)で加熱することにより、脱水反応を促進させることにより、下記一般式(Xa)



(式中、P、Qは前記と同じ意味を持つ)

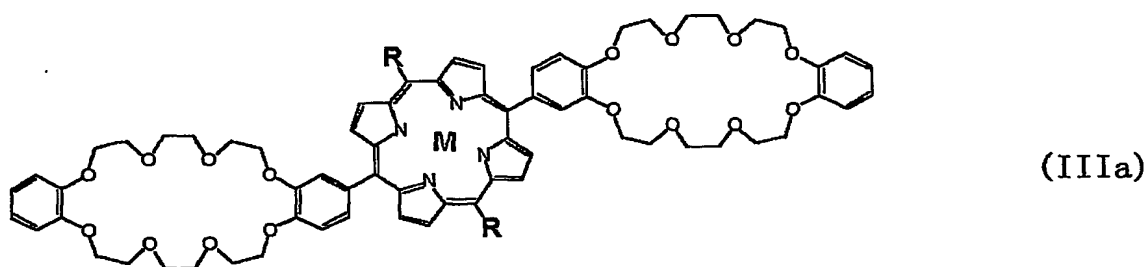
で表されるP、Q置換イミン誘導体(Xa)が得られ、これを水素化ホウ素ナトリウムによって還元し、酸を加えることにより、下記一般式(IVa)



(式中、P、Qは前記と同じ意味を持つ)

で表される2級アンモニウム塩を製造することが出来る。

前記操作により得られた下記一般式(IIIa)



(式中、R及びMは前記と同じ意味を持つ)

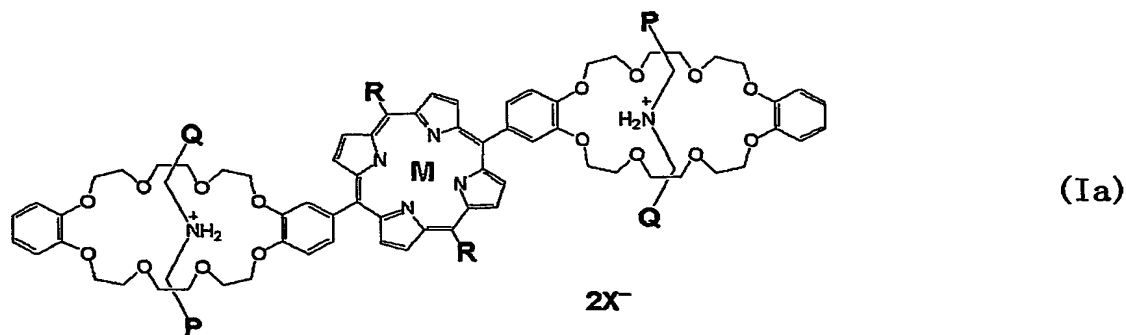
で表される5, 15-ジベンゾ-2,4-クラウン-8-エーテルジ置換ポルフィリン誘導体の遷移金属錯体(IIIa)と、前記操作で得られた下記一般式(IVa)



(式中、P、Qは前記と同じ意味を持つ)

で表される2級アンモニウム塩を、非極性溶媒中で反応させる。

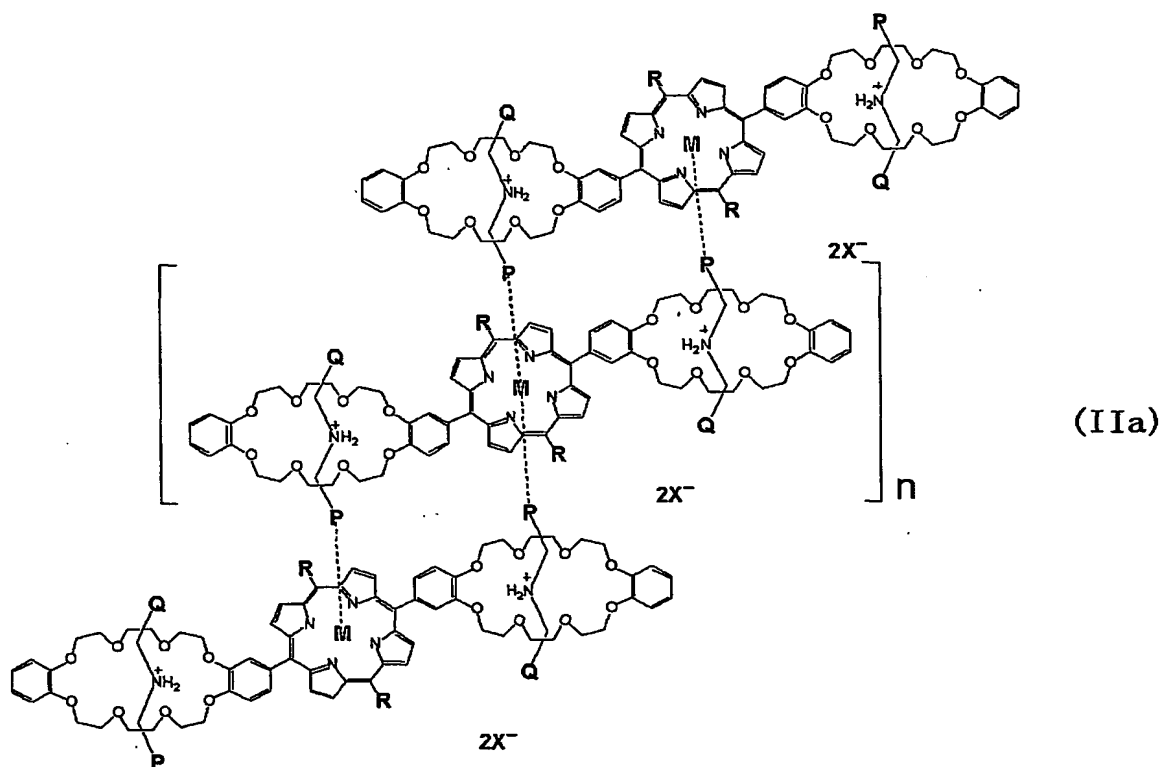
非極性溶媒には、塩化メチレンやクロロホルムといった非極性溶媒が用いられる。前記化合物を用いる割合は、(IIIa) : (IVa) = 1 : 2の割合で、温度10℃～40℃で混合することにより、一般式(Ia)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

で表されるモノマーを得ることが出来る。

これと同時に一般式 (IIa)



(式中、(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

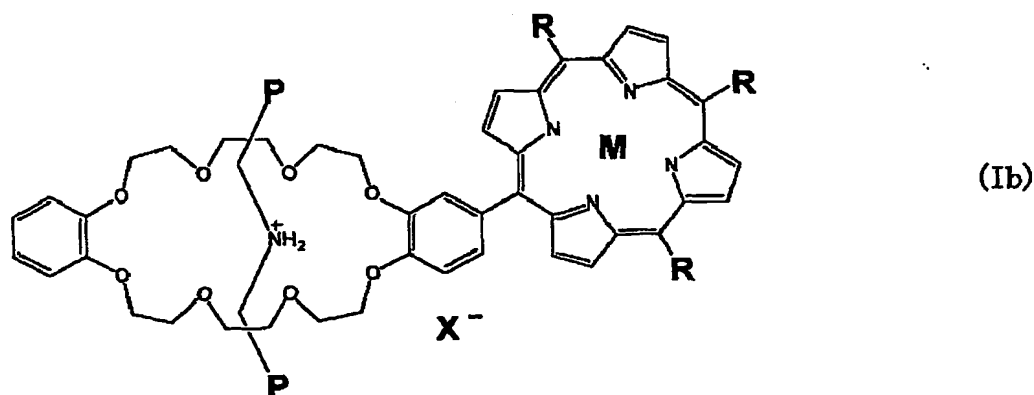
及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオンを表し、nは1以上の整数を表す)

で表される窒素原子の中心金属への配位相互作用とクラウンエーテルと2級アンモニウム塩との水素結合相互作用によってポリマーを得ることが出来る。

ポリマーの特性は、nの数により定まる。通常nは1以上の整数となる。一般に100程度の数のものが得られる。

本発明で得られるポリマーは、その構造からわかるように、大きなパイ電子系をもつポルフィリンの特性を有するものである。この特性を利用すると、導電性を有するものであり、分子電線として利用することができる。そして、このような導電性材料として利用する場合に、金属への配位や水素結合を阻害する温和な条件下で容易に構成単位のモノマーに分解することができる。したがって、リサイクルが可能な材料であるといえることができる。

本発明による第2のモノマーBは、下記一般式(Ib)で表される化学構造を有するものである。



前記式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオンを表す。

ただし、Pは、必ずジベンゾー2,4-クラウン-8-エーテルの内径より小さくクラウンエーテルの中心を通り抜けられる構造であることが必要である。

Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基であるが、これらの炭化水素基はエーテル、エステル及びアミド等から選ばれる置換基により、置換されることができるものであり、遷移金属への置換基Pの配位を妨げることがない構造である。

Xは非極性有機溶媒への溶解性を保証しうる任意の陰イオンである。

以上の各条件を満たすものであれば、モノマーBは、任意の置換基をとることができる。

さらに、具体的に、一般式(I b)で表されるモノマーBについて説明する。

遷移金属Mは、周りに配置している4つの窒素原子を配位子とし、さらに2つの配位子をとり得る遷移元素である。金属としては、コバルト、鉄、ニッケル、マンガン、ロジウム、イリジウム、金、銀、白金等を挙げることができる。

置換基Pは、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基と、直接若しくはエステル結合、アミド結合、エーテル結合などの結合を介して、遷移金属に配位可能な窒素原子を末端に有する置換基と結合している基である。

前記窒素原子を末端に有する置換基はアミン類であり、このアミン類は2級アルキルアミンより塩基性の低い金属配位性のアミン類である。アミン類の具体例には、ピリジル、ピリダジニル、フェニルアミン、イミダゾリル、キノリル、ピリミジル、ピロリジル、インドリル、インドリニル基等がある。これらの基はいずれも異性体を含むものである。例えば、ピリジル基にあつては、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジルなどの基のいずれも用いることができる。イミダゾリル基では、1-イミダゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル基などのいずれも用いることができる。

脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐鎖を有する飽和脂肪族炭化水素基であり、炭素数1~8のものであり、具体的には、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチル、イソペンチル、n-ヘキセン、イソヘキセン、n-ヘプテン、イソヘプテン、n-オクテン、イソオクテン基等が挙げられる。芳香族炭化水素基は、置換基を有する又は有しない芳香族炭

化水素基であり、芳香族炭化水素基としては、フェニル、フェニレン、ベンジル、ベンジリデン、トリル、キシリル、ビフフェニル、ビフェニレン、ナフチル、ナフチレン、ナフタレニル、アントラセニル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基は脂肪族炭化水素基により置換されていることができる。

これらの基は、脂肪族炭化水素基より芳香族炭化水素基を用いた方が、2級アンモニウム塩が強力にジベンゾー2,4-クラウン-8-エーテルと相互作用するため望ましい。

また、置換基Pはジベンゾー2,4-クラウン-8-エーテルの中心を通り抜ける大きさを持つ必要がある。具体例的には、3,5-ジメチルベンゼン、4-tert-ブチルベンゼンは、大きすぎてジベンゾー2,4-クラウン-8-エーテルを通り抜けることが出来ないことから、これらの置換基をPには用いることができない。具体的には、前記列挙されたものより、分子の大きさは小さくなくてはならず、ベンゼン又はトルエンであれば用いることができる。

Rは、水素原子又は脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基であればよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐鎖を有する飽和脂肪族炭化水素基であり、炭素数1～8のものであり、具体的には、メチル、エチル、プロパニル、イソプロパニル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ブタニル、i-ブタニル、tert-ブタニル、n-ペンチル、i-ペンチル、tert-ペンチル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、tert-ヘキシル、n-オクチル、i-オクチル、tert-オクチルなどを挙げることができる。

芳香族炭化水素基は、置換基を有する又は有しない芳香族炭化水素からなる基であり、フェニル、フェニレン、ベンジル、ベンジリデン、トリル、キシリル、ビフェニル、ビフェニレン、ナフチル、ナフタレニル、アントラセニル、3,5-ジ-tert-ブチルベンジル、3,5-ジメトキシベンジル、3,5-ジ-オリゴエチレングリコールベンジル基等がある。これらの基において、分子間の水素結合を有効に働かせるためには、非極性溶媒に対して溶解性を有することが重要な要因であり、長鎖アルキル基（炭素数6～20）や長鎖アルキル基の置換したエステル、ポリアルキルエーテル鎖、tert-ブチル基で置換されたベンゼン、具体的には、tert-ブチルベンゼン、イソフタル酸ジメチル、3,5-

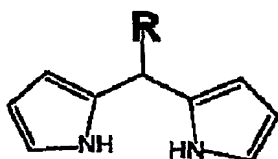
ジアルコキシルベンゼンが望ましい。

Xは、任意の陰イオンである。反応が非極性有機溶媒中で行われることから、非極性溶媒中に溶解する陰イオンが好ましい。具体的には、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオンが望ましい。

前記モノマー及びそれより得られるポリマーは、いずれも文献未載の新規化合物であり、以下のようにして製造される。

先ず、前記一般式 (IIIb) の化合物を以下のようにして製造する。

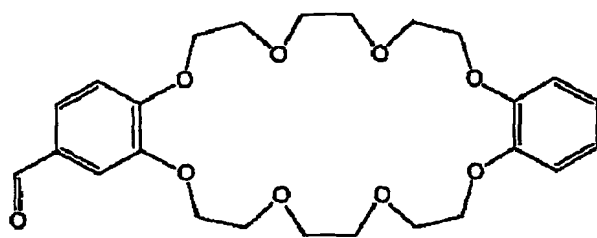
下記一般式 (Vb)



(Vb)

(式中、Rは前記と同じ意味を持つ)

で表されるジピロールメタン誘導体 (Vb) と、下記一般式 (VIb)

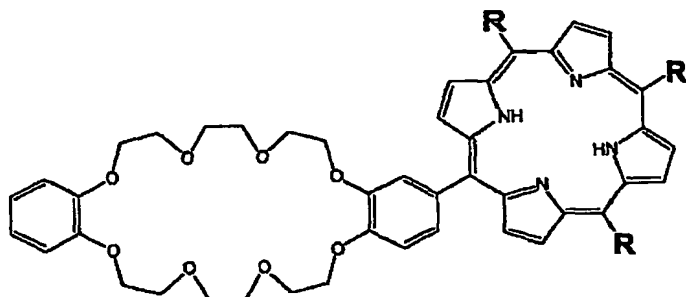


(VIb)

で表されるアルデヒド置換のジベンゾー24-クラウン-8-エーテル誘導体 (VIb) とを、酸触媒の存在下に、酸化剤で酸化する。

この酸触媒には、一般にプロピオン酸やトリフルオロ酢酸等が用いられる。又、酸化剤は、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノー-p-ベンゾキノンやクロラニル等が用いられる。

以上の操作により、下記一般式 (VIIb)

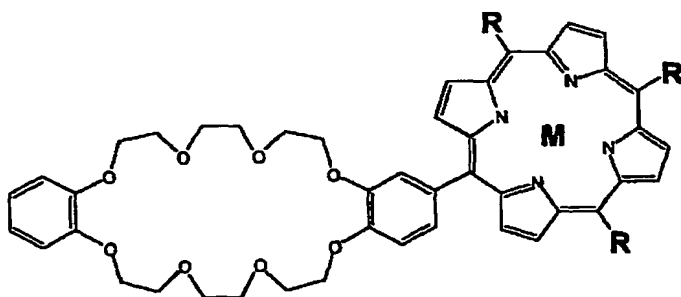


(VIIb)

(式中、Rは前記と同じ意味を持つ)

で表される5-ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル置換ポルフィリン誘導体を合成する。

このようにして得られる前記誘導体と、遷移金属Mの酢酸塩や塩化物を反応させることにより、下記一般式 (IIIb)

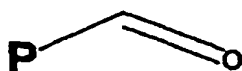


(IIIb)

(式中のR及びMは前記と同じ意味を持つ。)

で表される5-ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル置換ポルフィリン誘導体の遷移金属錯体 (IIIb) を製造することが出来る。この反応は液相において溶媒を存在させて、温度10～40℃度の条件下に反応させる。

次に、2級アンモニウム塩の部分は、下記一般式 (VIII)



(VIIIb)

(式中、Pは前記と同じ意味を持つ)

で表されるアルデヒド誘導体 (VIIIb) と、下記一般式 (IXb)



(式中、Pは前記と同じ意味を持つ)

で表される1級アミン誘導体 (IXb) を、溶剤中 (例えば、トルエン中) で加熱することにより、脱水反応を促進させることにより、下記一般式 (Xb)



(式中、P、Qは前記と同じ意味を持つ)

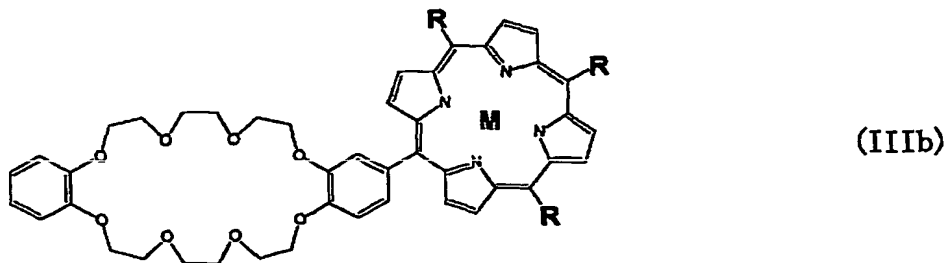
で表されるP、Q置換イミン誘導体 (Xb) が得られ、これを水素化ホウ素ナトリウムによって還元し、酸を加えることにより、下記一般式 (IVb)



(式中、Pは前記と同じ意味を持つ)

で表される2級アンモニウム塩を製造することが出来る。

前記操作により得られた下記一般式 (IIIb)



(式中、R 及び M は前記と同じ意味を持つ)

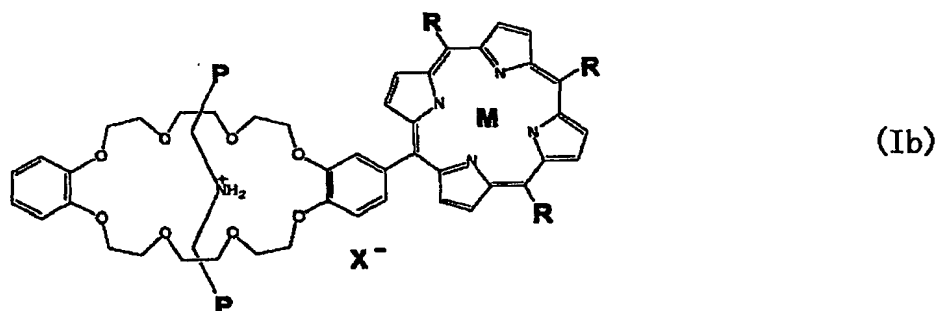
で表される 5-ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル置換ポルフィリン誘導体の遷移金属錯体 (IIIb) と、前記操作で得られた下記一般式 (IVb)



(式中、P は前記と同じ意味を持つ)

で表される 2 級アンモニウム塩を、非極性溶媒中で反応させる。

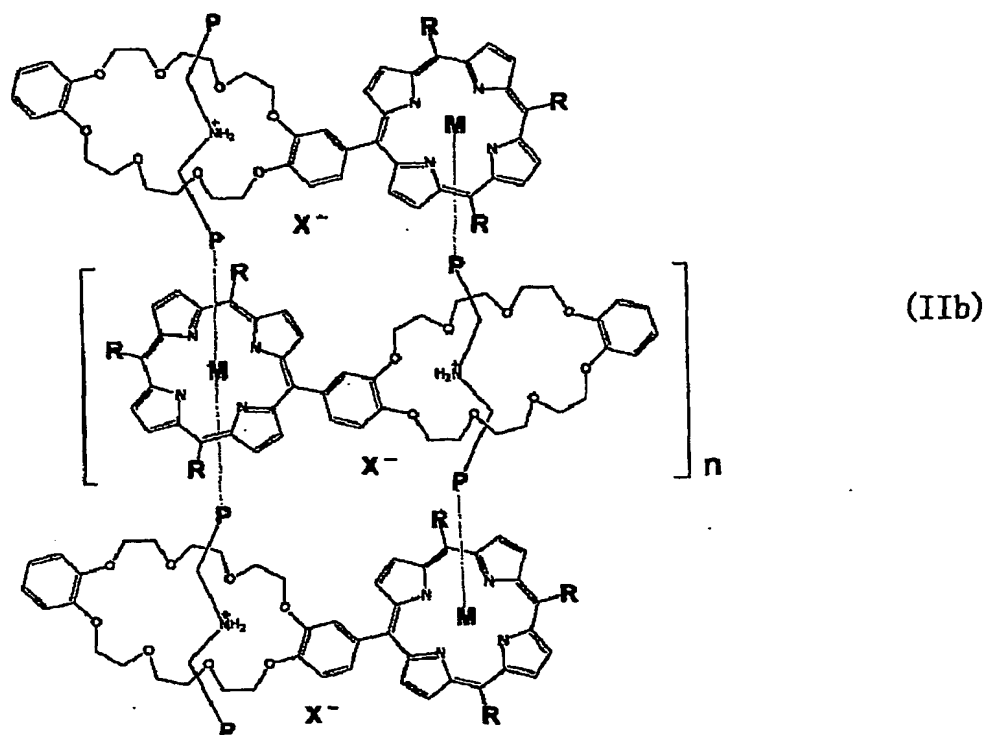
非極性溶媒には、塩化メチレンやクロロホルムといった非極性溶媒が用いられる。前記化合物を用いる割合は、(IIIb) : (IVb) = 1 : 1 の割合で、温度 10 ~ 40 °C で混合することにより、一般式 (Ib)



(式中、M は 4 つの窒素、さらに 2 つの配位子を取りうる遷移金属を表し、P は 4 つの窒素、さらに 2 つの配位子を取りうる遷移金属を表し、P は脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、R は脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、X は任意の陰イオンを表す)

で表されるモノマーを得ることが出来る。

これと同時に下記一般式 (IIb)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素の中から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオンを表し、nは1以上の整数を表す)

で表される窒素原子の中心金属への配位相互作用とクラウンエーテルと2級アンモニウム塩との水素結合相互作用によってポリマーを得ることが出来る。

ポリマーの特性は、nの数により定まる。通常nはい以上の整数となる。一般に100程度までの数のものが得られる。

本発明で得られるポリマーは、その構造からわかるように、大きなパイ電子系をもつポルフィリンの特性を有するものである。この特性を利用すると、このポリマーは導電性を有するものであり、分子電線として利用することができる。そして、このような導電性材料として利用する場合に、金属への配位や水素結合を

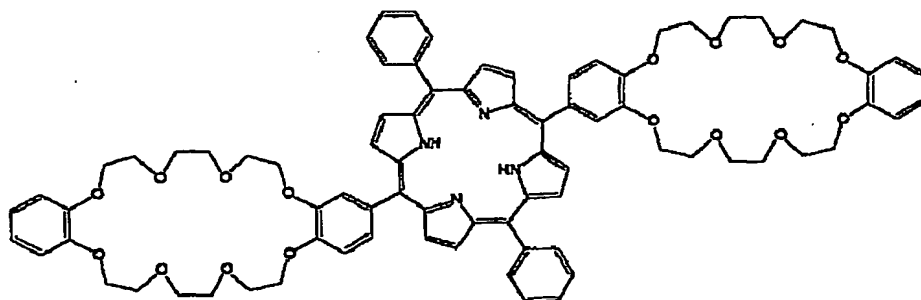
阻害する温和な条件下で容易に構成単位のモノマーに分解することができる。したがって、リサイクルが可能な材料であるということができる。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

アルゴン雰囲気下において、5-フェニルジピロメタン0.500 g、(2.25ミリモル)と6, 7, 9, 10, 12, 13, 20, 21, 23, 24, 26, 27, -ドデカヒドロジベンゾ [b, n], [1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22] オクタオキサシクロテトラコシン-2-イルアルデヒド1.61 g、(3.37ミリモル)をクロロホルム300 mlに溶解し、光を遮断した状態で、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体を反応溶液中で3.3 mMになるように、0.125 ml、(0.986ミリモル)を、シリンジを用いて加え、1時間室温で攪拌した後、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-p-ベンゾキノ0.393 g、(1.74ミリモル)を加え1時間室温で攪拌した。反応混合物を、炭酸水素ナトリウム水溶液により洗浄後、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル)で精製することにより、下記構造式 (XIa)



(XIa)

で表されるポルフィリン誘導体 (XIa) 236 mg (16%) を得た。

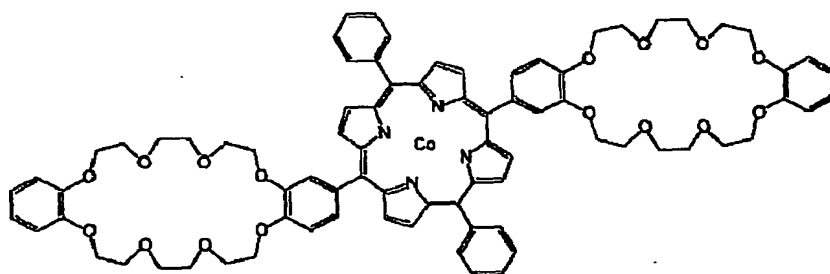
質量分析値 (として $C_{80}H_{82}N_4O_{16}$)

計算値: 1355

実測値: 1357 ($M+2H$)

実施例 2

参考例 1 で得られたポルフィリン誘導体 (XIa) 75 mg (0.055 ミリモル) を 50 ml のクロロホルムに溶解した。クロロホルム溶液を環流しておき、メタノール 1 ml に溶解した酢酸コバルト 19 mg (0.076 ミリモル) をゆっくり加えていった。1 時間環流した後、室温まで放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、クロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル) で精製し、さらに塩化メチレン-メタノール混合溶液から再結晶することにより下記構造式 (XIIa)



(XIIa)

で表されるポルフィリン誘導体 (XIIa) 37 mg (47%) を得た。

質量分析値 (として $C_{80}H_{80}CoN_4O_{16}$)

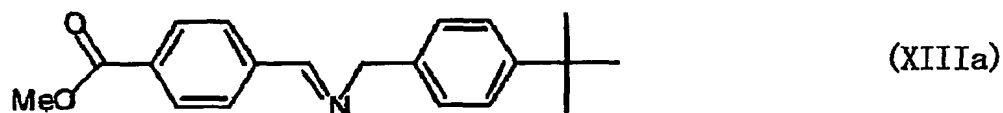
計算値: 1412

実測値: 1435 ($M+Na$)

実施例 3

4-ホルミル安息香酸メチル 1.1 g (6.4 ミリモル) と、4-tert-ブチルベンジルアミン 1.0 g (6.4 ミリモル) を塩化メチレン 100 ml

中で、トリエチルアミン 10 ml と無水硫酸マグネシウム 2.32 g (10 ミリモル) を加え加熱環流 10 時間行い、固体をろ別した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル) で精製することにより下記構造式 (XIIIa)



で表されるエステル誘導体 (XIIIa) 1.6 g (78%) を得た。

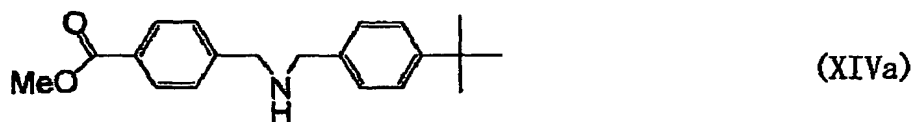
質量分析値 ($C_{20}H_{23}NO_2$ として)

計算値: 309

実測値: 309

実施例 4

実施例 3 で得られたエステル誘導体 (XIIIa) 1.5 g (4.8 ミリモル) をメタノール 100 ml に加温溶解する。この溶液に、水素化ホウ素ナトリウム 1 g (26 ミリモル) 加えて、室温で 10 時間攪拌した。得られた反応溶液に 2 M 塩酸水溶液 50 ml を加え溶媒を留去した後に、これに 8 M 水酸化ナトリウム水溶液 100 ml を加える。この水溶液をクロロホルム 100 ml で抽出し、得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒留去することで、下記構造式 (XIVa)



で表されるエステル酸誘導体 (XIVa) 1.4 g (90%) を得た。

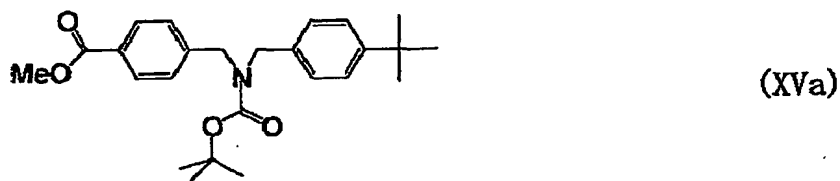
質量分析値 ($C_{20}H_{25}NO_2$ として)

計算値: 311

実測値: 311

実施例 5

実施例 4 で得られたエステル誘導体 (XIVa) 1.2 g (3.9 ミリモル) をクロロホルム 50 ml に溶解し、ジ-tert-ブチルジカルボネート 0.85 g (3.9 ミリモル) とジメチルアミノピリジン 5 mg (0.4 ミリモル) を加え 5 時間攪拌した。反応溶液を 2 M 塩酸水 50 ml と蒸留水 50 ml で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル/ヘキサン) で精製することにより、下記構造式 (XVa)



で表されるエステル誘導体 (XVa) 1.5 g (93%) を得た。

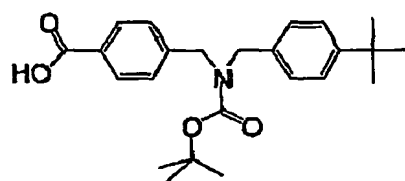
質量分析値 ($C_{25}H_{33}NO_4$ として)

計算値: 411

実測値: 411

実施例 6

実施例 5 で得られたジエステル誘導体 (XVa) 1.2 g (2.9 ミリモル) をメタノール 50 ml に溶解し、これに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml 加えて、3 時間加熱攪拌した後、溶媒を半分にまで留去した。これに塩酸を加えて pH 2 に調整して析出した白色固体を濾過することにより、下記構造式 (XVIa)



(XVIa)

で表されるジカルボン酸誘導体 (XVIa) 1.0 g (90%) を得た。

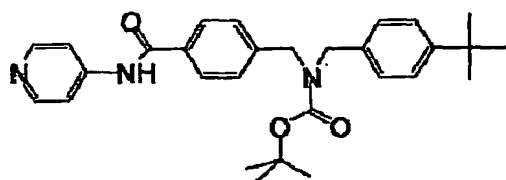
質量分析値 ($C_{24}H_{31}NO_4$ として)

計算値: 397

実測値: 397

実施例 7

実施例 6 で得られたカルボン酸誘導体 (XVIa) 1.0 g (2.5 ミリモル) と、4-アミノピリジン 270 mg (2.8 ミリモル) をジメチルホルムアミド 50 ml に溶解し、そこに 3-ヒドロキシ-4-オキソ-3,4-ジヒドロ-1,2,3-ベンゾトリアジン 490 mg (3.0 ミリモル) を加えた。溶液を、20℃に冷却し、攪拌しつつ、N-エチル-N'-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド 0.55 ml (3.0 ミリモル) を加える。反応混合物を室温で 6 時間攪拌した後、過剰の冷水を加えて生成物を沈殿させる。沈殿物をろ取り乾燥することにより、下記構造式 (XVIIa)



(XVIIa)

で表されるアミド誘導体 (XVIIa) 1.0 g (84%) を得た。

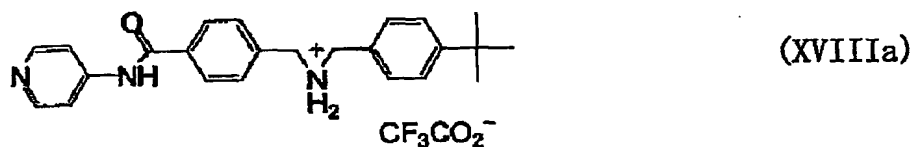
質量分析値 ($C_{29}H_{35}N_3O_3$ として)

計算値: 473

実測値: 473

実施例 8

実施例 7 で得られたアミド酸誘導体 (XVIIa) 1.0 g (2.1 ミリモル) に、トリフルオロ酢酸 10 ml を加え室温で 1 時間攪拌した。トリフルオロ酢酸を減圧留去することにより、下記構造式 (XVIIIa)



で表されるピリジル基を持つ 2 級アミン誘導体 (XVIIIa) 980 mg (95%) を得た。

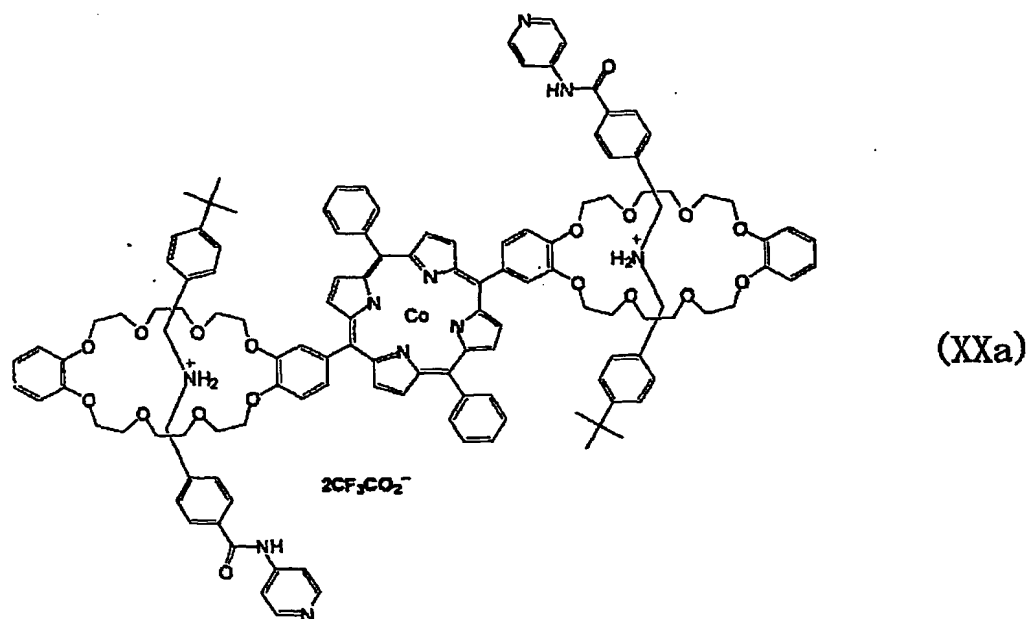
質量分析値 ($C_{26}H_{27}F_3N_3O_3$ として)

計算値: 486

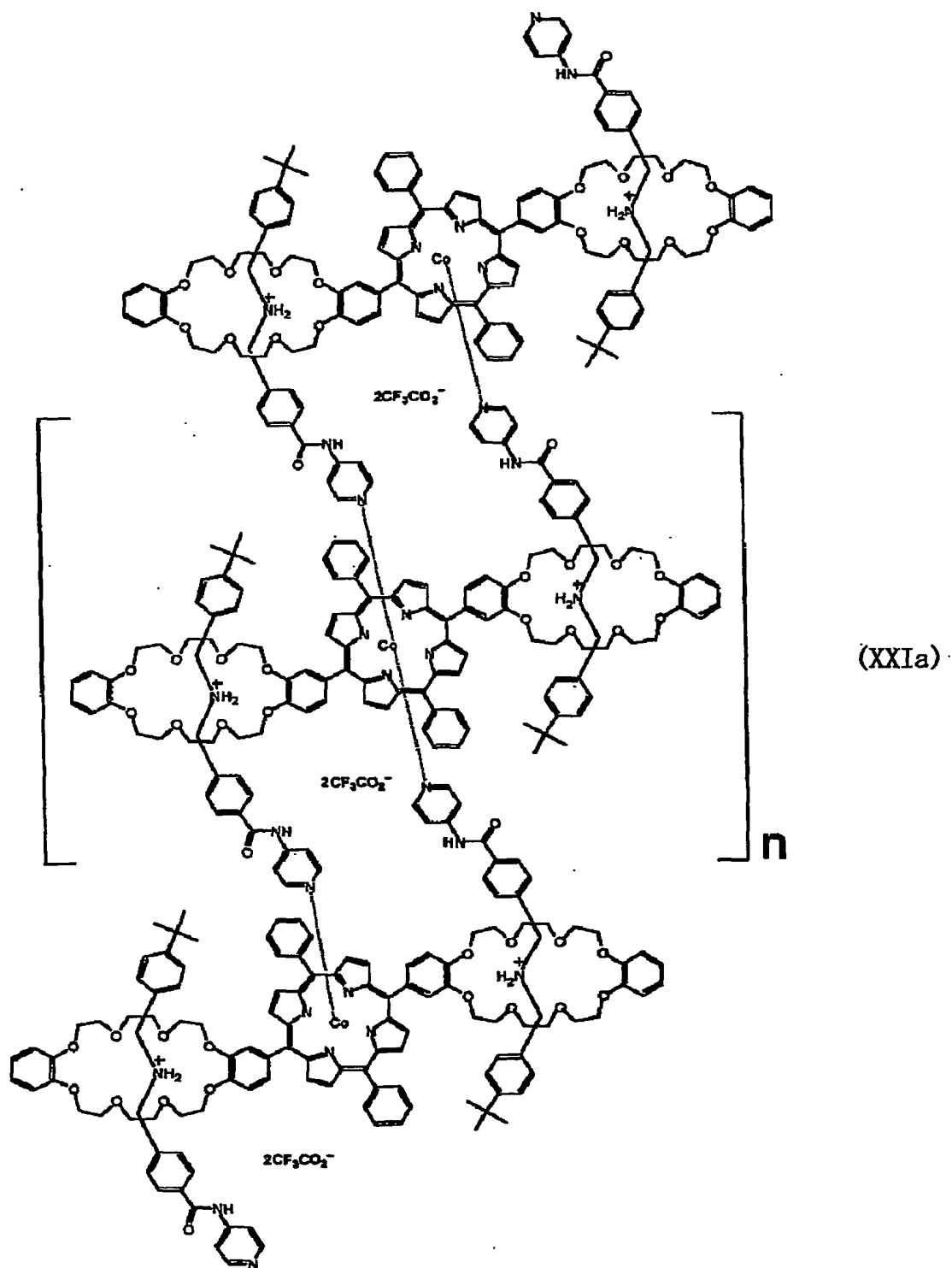
実測値: 486

実施例 9

実施例 2 で得られたポルフィリン誘導体 (XIIa) 5 mg (3.5 ミクロモル) と実施例 8 で得られたピリジル基を持つ 2 級アミン誘導体 (XVIIIa) 4.4 mg (7.0 ミクロモル) をクロロホルムに溶解することで、下記構造式 (XXa)



で表されるモノマー (XXa) が生成すると同時に、下記構造式 (XXIa) で表される金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用したポリマー (XXIa) の生成を確認した。n の数は 100 であった。



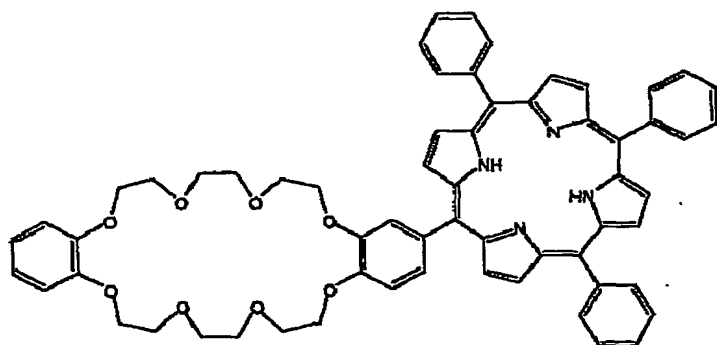
質量分析値 (モノマーユニットを $C_{132}H_{136}CoF_5N_6O_{22}$ として)

計算値：2387

実測値：2387、4774、7161、9548、11935

実施例 10

アルゴン雰囲気下において、5-フェニルジピロメタン0.328g、(1.48ミリモル)と6, 7, 9, 10, 12, 13, 20, 21, 23, 24, 26, 27, -ドデカヒドロジベンゾ[b, n]、[1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22]オクタオキサシクロテトラコシン-2-イルアルデヒド 0.703g、(1.48ミリモル)を、ジクロロメタン150mlに溶解し、光を遮断した状態でトリフルオロ酢酸0.6ml、(7.79ミリモル)を、シリンジを用いて加え1時間室温で攪拌後、テトラヒドロフラン0.9mlに溶解したクロラニル0.285g、(1.14ミリモル)を、シリンジを用いて加えて、5時間室温で攪拌した。反応混合物を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒、酢酸エチル)で精製することにより、下記構造式(XIb)



(XIb)

で表されるポルフィリン誘導体(XIb) 103mg (14%)を得た。

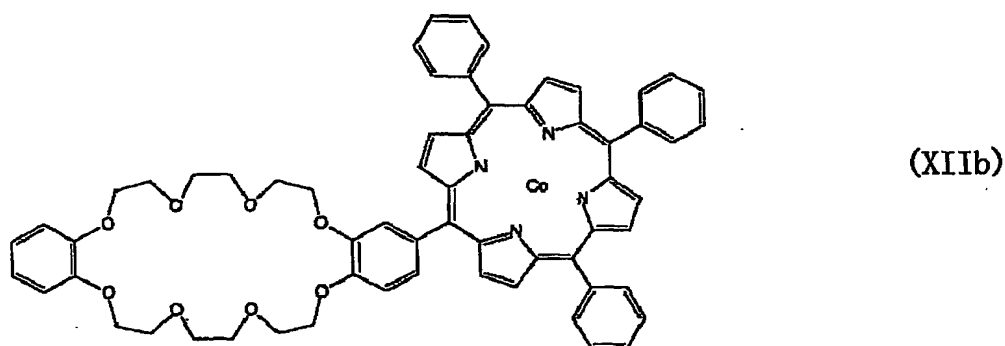
質量分析値(として $C_{62}H_{66}N_4O_8$)

計算値：985

実測値：987 (M+2H)

実施例 1 1

実施例 1 0 で得られたポルフィリン誘導体 (XIb) 66 mg (0.067 ミリモル) を 50 ml のクロロホルムに溶解する。クロロホルム溶液を環流しておき、メタノール 1 ml に溶解した酢酸コバルト 22 mg (0.084 ミリモル) を、ゆっくり添加した。1 時間環流した後、室温まで放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、クロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル) で精製し、さらに塩化メチレン-メタノール混合溶液から再結晶することにより下記構造式 (XIIb)



で表されるポルフィリン誘導体 (XIIb) 28 mg (40%) を得た。

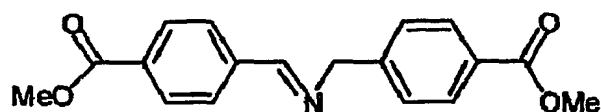
質量分析値 (として $C_{80}H_{82}CoN_4O_{16}$)

計算値: 1042

実測値: 1042

実施例 1 2

4-ホルミル安息香酸メチル 1.1 g (6.4 ミリモル) と 4-アミノメチル安息香酸メチル 1.3 g (6.4 ミリモル) を、塩化メチレン 100 ml 中で、トリエチルアミン 10 ml と無水硫酸マグネシウム 2.32 g (10 ミリモル) を加えた後、加熱環流 10 時間行い、得られた固体をろ別した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル) で精製することにより下記構造式 (XIIIb)



(XIIIb)

で表されるエステル誘導体 (XIIIb) 1.7 g (80%) を得た。

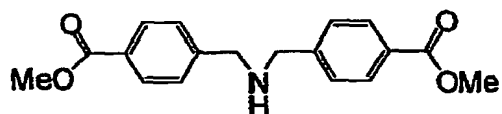
質量分析値 ($C_{18}H_{17}NO_4$ として)

計算値: 311

実測値: 311

実施例 13

実施例 12 で得られたジエステル誘導体 (XIIIb) 1.5 g (4.8 ミリモル) を、メタノール 100 ml に加温溶解した。この溶液に、水素化ホウ素ナトリウム 1 g (26 ミリモル) 加えて、室温で 10 時間攪拌した。得られた反応溶液に 2 M 塩酸水溶液 50 ml を加え溶媒を留去した後に、これに 8 M 水酸化ナトリウム水溶液 100 ml を加える。この水溶液をクロロホルム 100 ml で抽出し、得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後に溶媒留去することで、下記構造式 (XIVb)



(XIVb)

で表されるジエステル酸誘導体 (XIVb) 1.3 g (83%) を得た。

質量分析値 ($C_{18}H_{19}NO_4$ として)

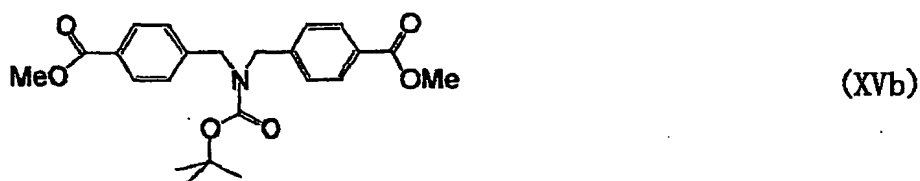
計算値: 313

実測値: 313

実施例 14

実施例 13 で得られたジエステル酸誘導体 (XIVb) 1.2 g (3.8 ミリモル) をクロロホルム 50 ml に溶解し、ジ-tert-ブチルジカルボネート 0.

83 g (3.8ミリモル) とジメチルアミノピリジン 5 mg (0.4ミリモル) を加え 5 時間攪拌した。反応溶液を 2 M 塩酸水 50 ml と蒸留水 50 ml で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル/ヘキサン) で精製することにより、下記構造式 (XVb)



で表されるジエステル誘導体 (XVb) 1.4 g (90%) を得た。

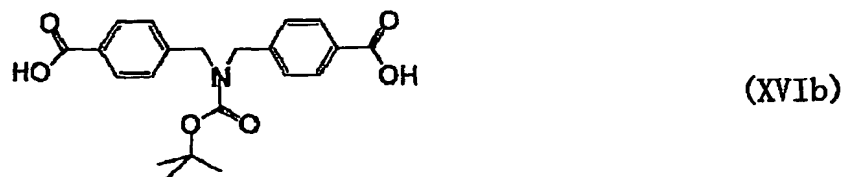
質量分析値 ($C_{23}H_{27}NO_6$ として)

計算値: 413

実測値: 413

実施例 15

実施例 14 で得られたジエステル誘導体 (XVb) 1.2 g (2.9ミリモル) をメタノール 50 ml に溶解し、これに 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml 加えて、3 時間加熱攪拌した後、溶媒を半分にまで留去した。これに塩酸を加えて pH 2 に調整して析出した白色固体を濾過することにより、下記構造式 (XVIb)



で表されるジカルボン酸誘導体 (XVIb) 1.1 g (95%) を得た。

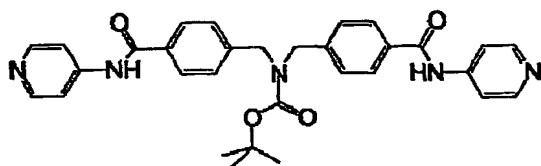
質量分析値 ($C_{21}H_{23}NO_6$ として)

計算値：385

実測値：385

実施例 16

実施例 15 で得られたジカルボン酸誘導体 (XVIb) 1.0 g (2.6 ミリモル) と 4-アミノピリジン 560 mg (5.8 ミリモル) をジメチルホルムアミド 50 ml に溶解し、そこに 3-ヒドロキシー-4-オキソ-3,4-ジヒドロ-1,2,3-ベンゾトリアジン 980 mg (6.0 ミリモル) を加えた溶液を、20℃に冷却し、攪拌しつつ、N-エチル-N-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド 1.1 ml (6.0 ミリモル) を加えた。反応混合物を室温で 6 時間攪拌した後、過剰の冷水を加えて生成物を沈殿させた。沈殿物をろ取り乾燥することにより、下記構造式 (XVIIb)



(XVIIb)

で表されるジアミド誘導体 (XVIIb) 1.3 g (93%) を得た。

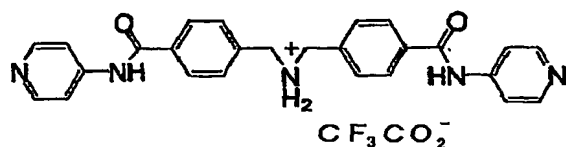
質量分析値 ($C_{31}H_{31}N_5O_4$ として)

計算値：537

実測値：537

実施例 17

実施例 16 で得られたジアミド酸誘導体 (XVIIb) 1.0 g (1.9 ミリモル) にトリフルオロ酢酸 10 ml を加え室温で 1 時間攪拌する。トリフルオロ酢酸を減圧留去することにより、下記構造式 (XVIIIb)



(XVIIIb)

で表される両端にピリジル基を持つ2級アミン誘導体 (XVIIIb) 940 mg (92%) を得た。

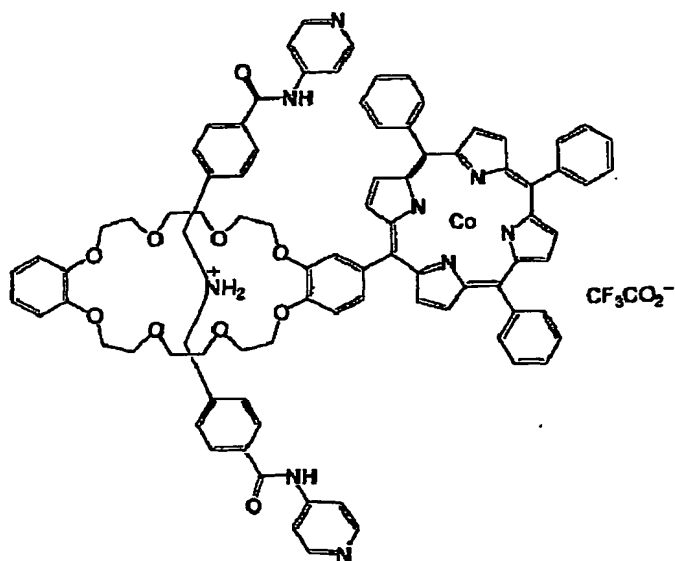
質量分析値 ($C_{28}H_{23}F_3N_5O_4$ として)

計算値: 550

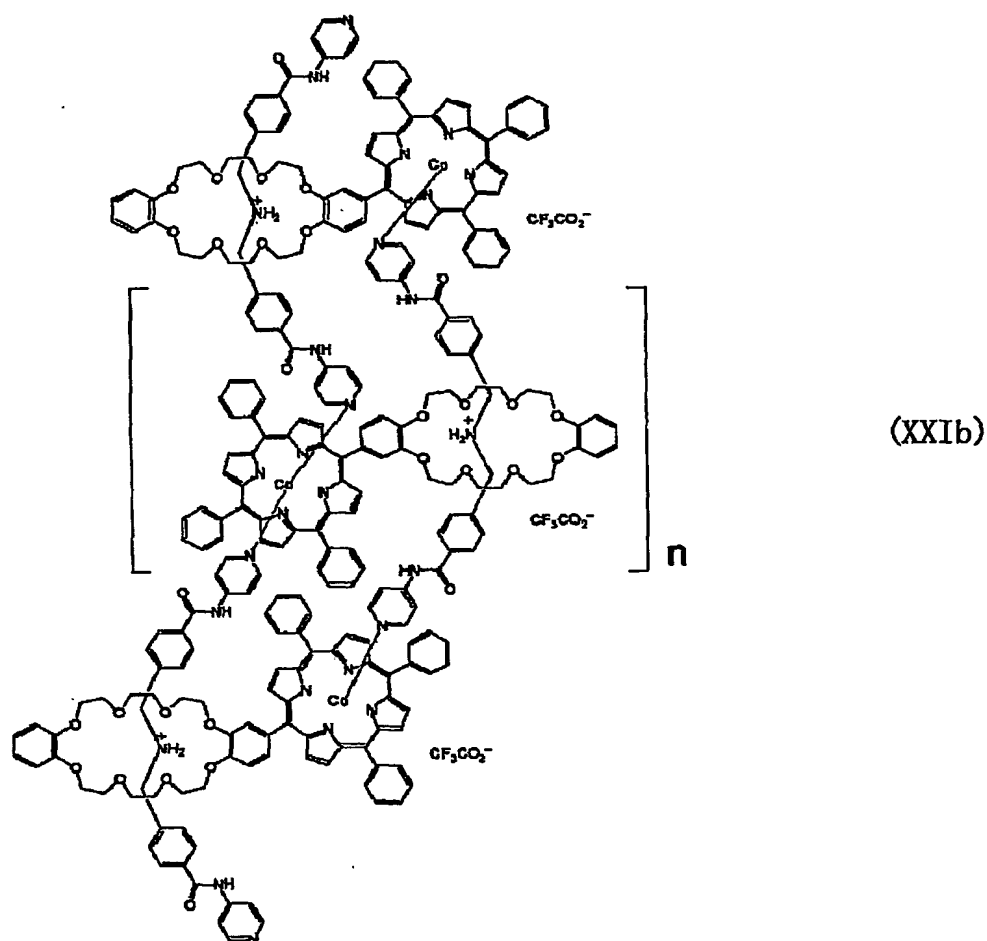
実測値: 550

実施例 18

実施例 11 で得られたポルフィリン誘導体 (XIIb) 5 mg (4.8 マイクロモル) と、実施例 17 で得られた両端にピリジル基を持つ2級アミン誘導体 (XVIIIb) 2.6 mg (4.8 マイクロモル) をクロロホルムに溶解させることにより、下記構造式 (XXb) で表されるモノマーと同時に、下記構造式 (XXIb) で表される金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用したポリマー (XXIb) の生成を確認した。n の数は100であった。



(XXb)



質量分析値 (モノマーユニットを $C_{90}H_{78}CoF_3N_9O_{12}$ として)

計算値: 1593

実測値: 1593、3186、4779、6372、7965

産業上の利用可能性

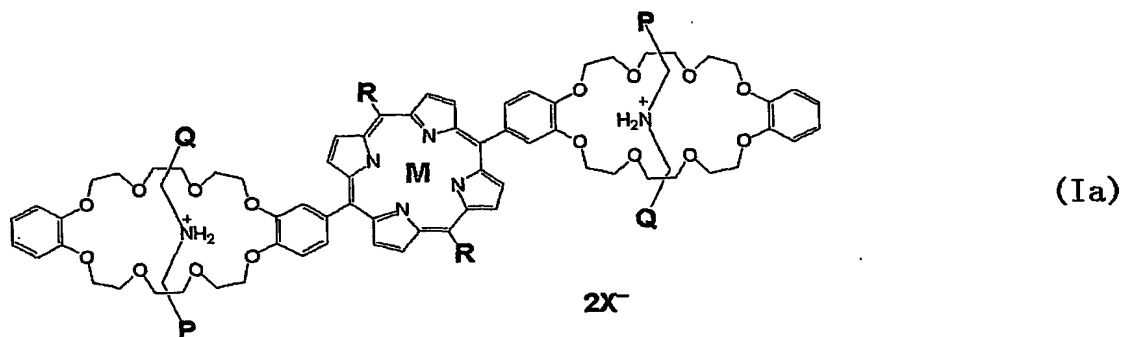
本発明によれば、従来全く知られていない有機化合物の新しい概念に基づく技術によって、金属配位相互作用と水素結合相互作用を利用してポリマーを製造することができるモノマーを製造することが出来る。

このモノマーを用いて、高分子化することにより、自発的な集合によりポリマーを得ることが出来る。本発明のポリマーは、外的環境を制御することにより容易に分解出来ることから、リサイクル型グリーンポリマーとして利用可能である。また、このポリマーを構成しているポルフィリン環のπ電子共役を利用する

ことによって分子コンピューターの構成部品である分子素子の基礎となる分子電線材料としての利用が期待出来る。

請求の理由

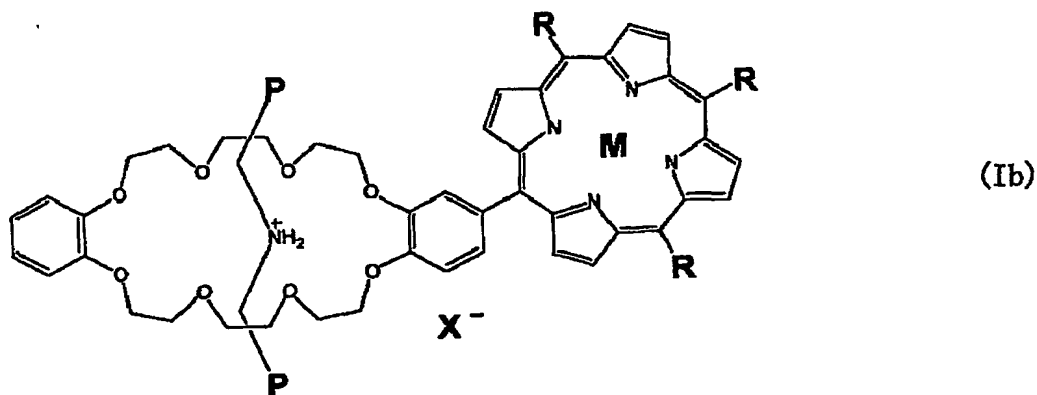
(1) 下記一般式 (Ia) で表されることを特徴とするモノマー。



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

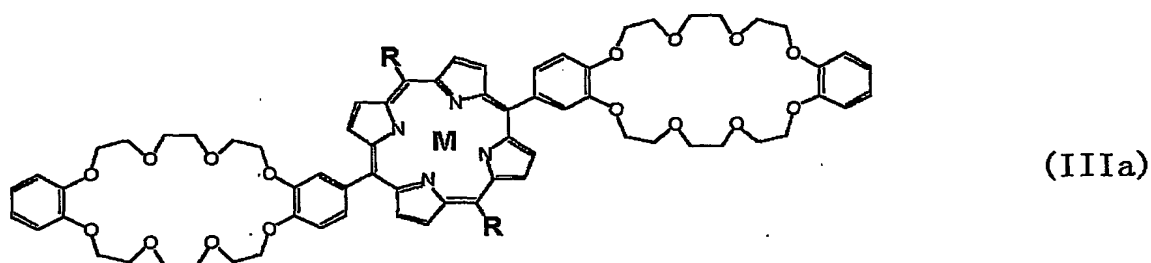
で表されるモノマー。

(2) 一般式 (Ib) で表されることを特徴とするモノマー。



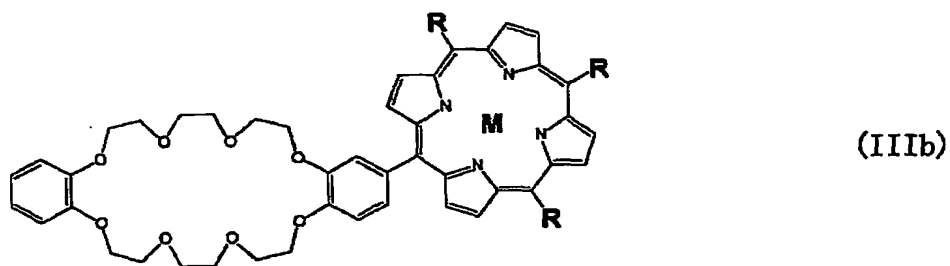
(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

(3) 下記一般式 (IIIa) で表されることを特徴とする化合物。



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す)

(4) 下記一般式 (IIIb)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる基を表す)
で表される化合物。

(5) 下記一般式 (IVa) で表されることを特徴とする第2級アンモニウム塩。



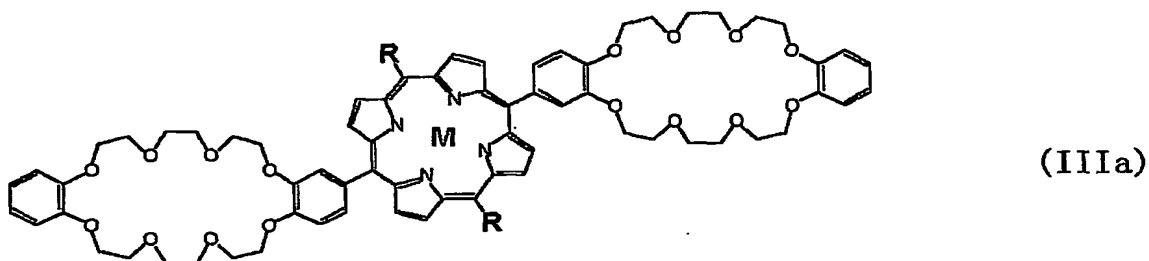
(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

(6) 下記一般式 (IVb) で表されることを特徴とする第2級アンモニウム塩。



(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

(7) 下記一般式 (IIIa)

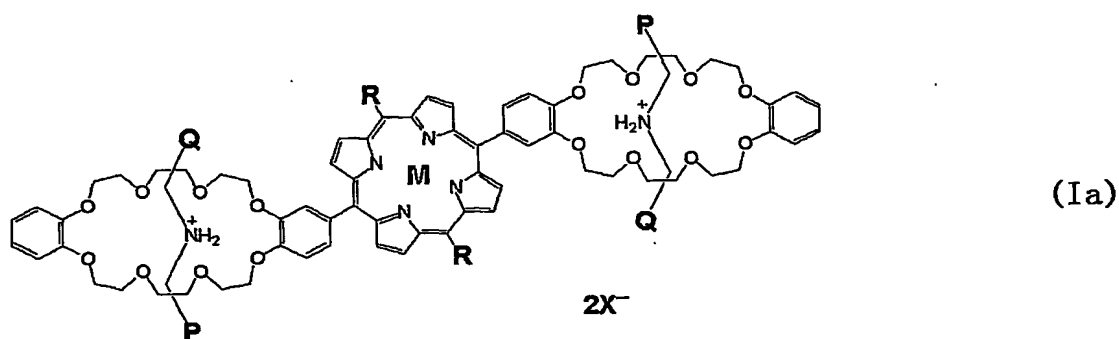


(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す)
で表される化合物と、下記一般式 (IVa)



(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

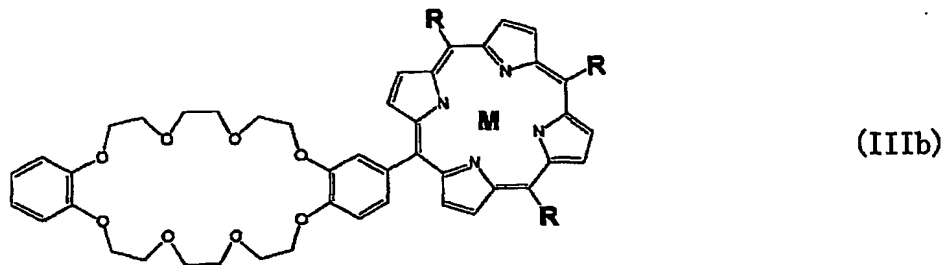
で表される2級アンモニウム塩を、溶媒の存在下に反応させることを特徴とする下記一般式 (Ia)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

で表されるモノマーの製造方法。

(8) 下記一般式 (IIIb)

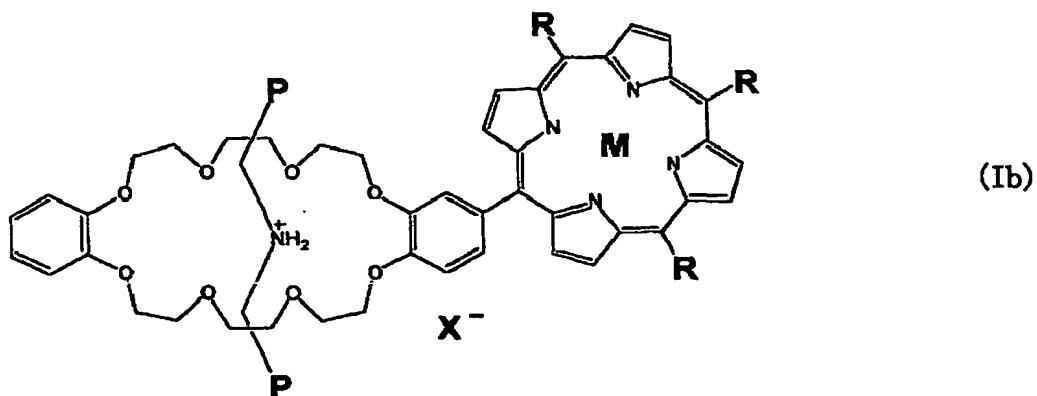


(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表す。) で表される化合物と、下記一般式 (IVb)



(式中、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

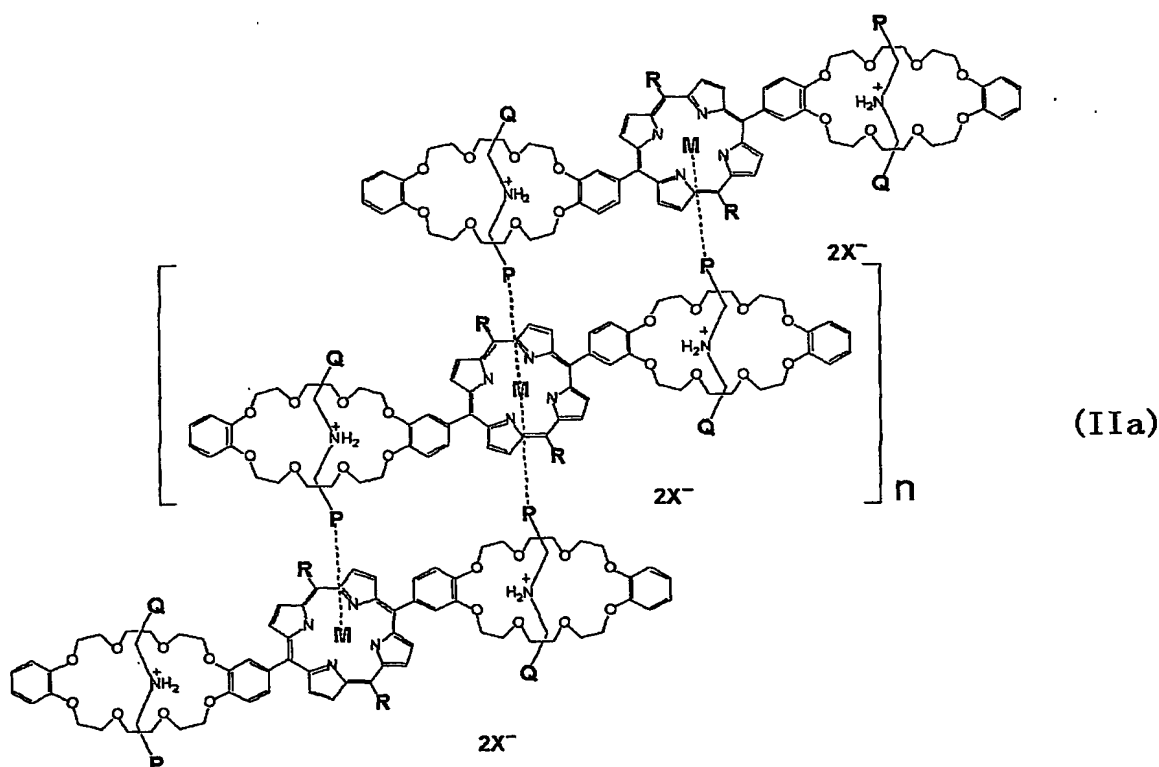
で表される2級アンモニウム塩を、溶媒の存在下に反応させることを特徴とする下記一般式 (Ib)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)

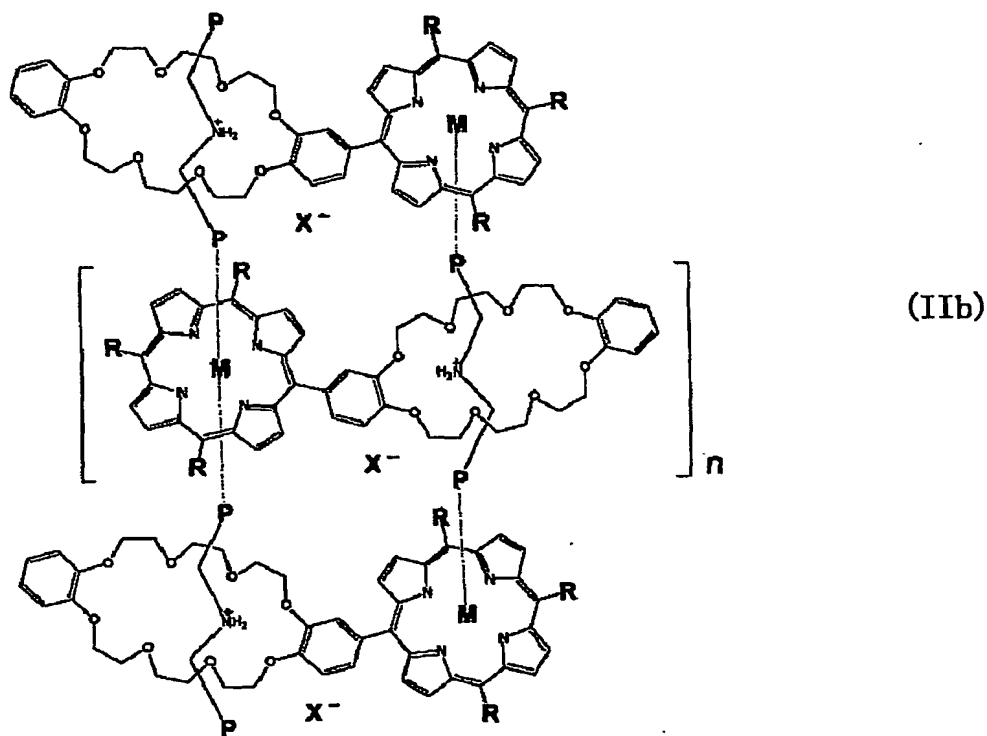
で表されるモノマーの製造方法。

(9) 下記一般式 (IIa) で表されることを特徴とするポリマー。



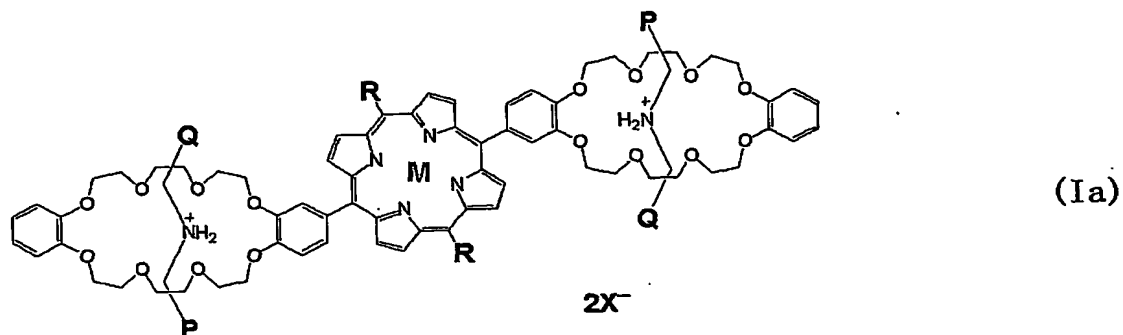
(式中、式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは、脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す)

(10) 下記一般式 (IIb) で表されることを特徴とするポリマー。

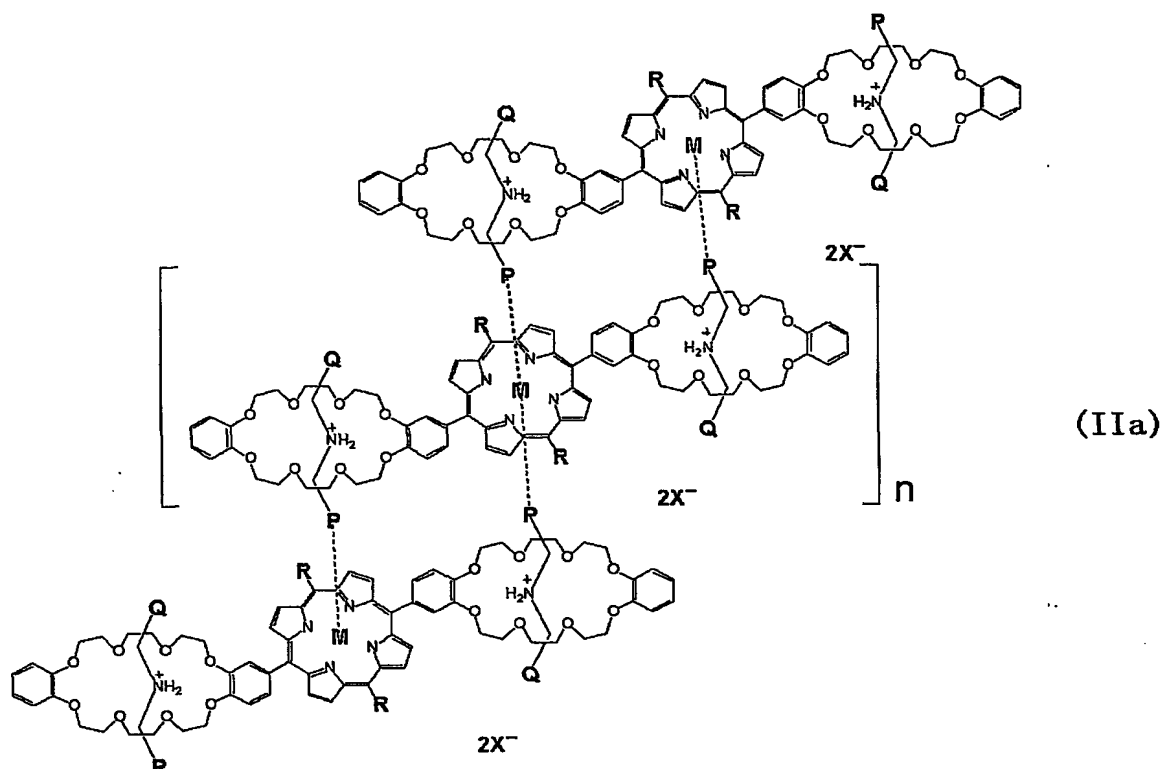


(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す)

(11) 下記一般式 (Ia)



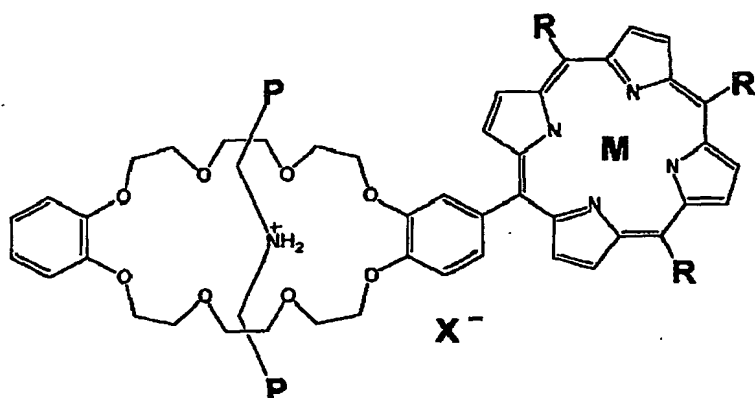
(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す)
 で表されるモノマーを重合させることを特徴とする下記一般式 (IIa)



(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Qは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す)

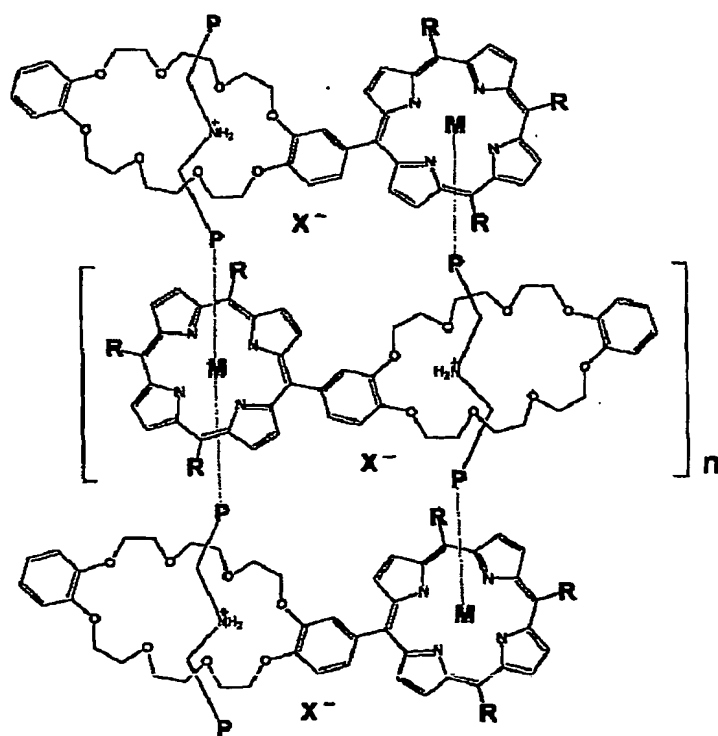
で表されるポリマーの製造方法。

(1 2) 下記一般式 (Ib)



(Ib)

(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。)
で表されるモノマーを重合させることを特徴とする下記一般式 (IIb)



(IIb)

(式中、Mは4つの窒素、さらに2つの配位子を取りうる遷移金属を表し、Pは脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素を介して、金属へ配位可能な窒素原子を末端に有する基を表し、Rは脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素基を表し、Xは任意の陰イオン原子を表す。nは1以上の整数を表す)

で表されるポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/02714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08G79/00, C07D487/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08G79/00-79/14, C07D487/22, C07D213/00-213/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY, JICST FILE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1188154 A (Frank B. Dehn & Co.), 15 April, 1970 (15.04.70), Claims & US 3574221 A & JP 50-111067 A	5
X	GB 1058356 A (Eric Potter and Clarkson), 15 April, 1970 (15.04.70), Claims; examples (Family: none)	6
X	JP 11-139969 A (Tanabe Seiyaku Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims; Par. Nos. [0054] to [0058], [0071], [0397] to [0418] (Family: none)	5-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
09 July, 2002 (09.7.02)

Date of mailing of the international search report
23 July, 2002 (23.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02714

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-503204 A (British Technology Group Ltd.), 07 April, 1994 (07.04.94), Claims & WO 92/15099 A1 & EP 526609 A1	1-12
P, A	JP 2001-253883 A (President of Nara Institute of Science and Technology), 18 September, 2001 (18.09.01), Claims & US 2001/27252 A	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02714

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-12 describe the following three inventions:

- I. claims 1-4 and 7-12 directed to compounds having the general formulae (IIIa) and (IIIb) and processes for the preparation thereof,
- II. claim 5 directed to secondary ammonium salts represented by the general formula (IVa), and
- III. claim 6 directed to secondary ammonium salts represented by the general formula (IVb).

The common matter to the groups I and II and that to the groups I and III are secondary ammonium salts represented by the general formulae (IVa) and (continue to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02714

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

(IVb) respectively. As a result of search, however, the secondary ammonium salts are disclosed in JP 11-139969 A and so on, thus being not novel. Therefore, the secondary ammonium salts are still at the level of the prior art, and the common matters are not special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G79/00、C07D487/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G79/00-79/14、C07D487/22、C07D213/00-213/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA
REGISTRY
JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	GB 1188154 A (FRANK B. DEHN & C O) 1970. 04. 15, 特許請求の範囲 & US 3574221 A & JP 50-111067 A	5
X	GB 1058356 A (ERIC POTTER AND C LARKSON) 1970. 04. 15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 07. 02

国際調査報告の発送日

23.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J 3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-139969 A (田辺製薬株式会社) 1999. 05. 25, 特許請求の範囲、【0054】～【0058】段落、【0071】段落、【0397】～【0418】段落 (ファミリーなし)	5-6
A	JP 6-503204 A (ブリティッシュ・テクノロジー・グループ・リミテッド) 1994. 04. 07, 特許請求の範囲 & WO 92/15099 A1 & EP 526609 A1	1-12
PA	JP 2001-253883 A (奈良先端科学技術大学院大学長) 2001. 09. 18, 特許請求の範囲 & US 2001/27252 A1	1-12

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-12には次の3つの発明が記載されている。

I. 請求の範囲1-4、7-12は一般式(IIIa)、(IIIb)を有する化合物及びその製造方法に関するものである。

II. 請求の範囲5は、一般式(IVa)で表される第2級アンモニウム塩に関するものである。

III. 請求の範囲6は、一般式(IVb)で表される第2級アンモニウム塩に関するものである。

上記I、II及びI、IIIに共通の事項は、それぞれ一般式(IVa)、(IVb)で表される第2級アンモニウム塩である。しかしながら、調査の結果、これらの第2級アンモニウム塩は、文献JP 11-139969 A等の開示されているから、新規でないことが明らかとなった。結果として、第2級アンモニウム塩は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。